

MISJÁK FANNI  
**SZERKEZETKIALAKULÁS TÖBBFÁZISÚ VÉKONYRÉTEGEKBEN**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS  
2009

# **SZERKEZETKIALAKULÁS TÖBBFÁZISÚ VÉKONYRÉTEGEKBEN**

**MISJÁK FANNI**

**TÉMAVEZETŐ:**

**DR. BARNA B. PÉTER**

C. EGYETEMI TANÁR

**DR. RADNÓCZI GYÖRGY**

MTA DOKTORA

**DOKTORI ÉRTEKEZÉS**

**EÖTVÖS LORÁND TUDOMÁNYEGYETEM**

FIZIKA DOKTORI ISKOLA

iskola vezetője: HORVÁTH ZALÁN

akadémikus, egyetemi tanár

**ANYAGTUDOMÁNY ÉS SZILÁRDTEST**

**FIZIKA**

DOKTORI PROGRAM

program vezetője: LENDVAI JÁNOS

**MTA, MŰSZAKI FIZIKAI ÉS ANYAGTUDOMÁNYI KUTATÓINTÉZET**

**BUDAPEST, 2009**

## ELŐSZÓ

A "Szerkezetkialakulás Többfázisú Vékonyrétegekben" című értekezés célkitűzése az, hogy a réz-ezüst, alumínium-ón, réz-szén és alumínium-szén modellrendszerek többoldalú vizsgálata alapján hozzájáruljon a fém-fém, ill. fém-szén kompozit vékonyrétegek szerkezet kialakulási és fázisszétválási folyamatainak megismeréséhez, valamint a szerkezet és a fizikai tulajdonságok közötti kapcsolatok megértéséhez.

A dolgozat négy nagyobb egységre osztható: az első a Cu-Ag, Al-Sn, Cu-C és Al-C vékonyrétegek irodalmát foglalja össze, ismertetve a megértéshez szükséges alapfogalmakat és kutatási eredményeket. A második rész számba veszi a felhasznált kísérleti és vizsgálati módszereket. A harmadik nagyobb egység a doktori munkám során előállított és vizsgált modellrendszereken elért eredményeket ismerteti és értékeli. Végül a negyedik főrészt röviden összefoglalja az eredményeket és a felhasznált irodalomjegyzéket közli.

Köszönettel tartozom témavezetőimnek: *Dr. Barna B. Péternek* a tudományos szemléletvilágom alakításáért és munkám elindításáért, amelynek során megtanulhattam a precíz kutatómunka alapjait és *Dr. Radnóci Györgynek* munkámban való kitaró támogatásáért és türelméért, amellyel próbálta mindig megérteni gondolkodásmódomat, tempómat, s ezáltal nagyban segítette szakmai formálódásomat is. Köszönöm *Dr. Bertóti Imrének*, *Dr. Ujvári Tamásnak* a KKKI-ban végzett nanoindentációs méréseket, az MFA-ban pedig *Dr. Horváth Zsolt Endrének* a röntgenes-, *Dr. Tóth Attilának* a pásztázó elektronmikroszkópos-, *Dr. Koós Antalnak* az AFM vizsgálatokat. Köszönöm *Dr. Dódy Istvánnak* az ELTE-n a CERIUSt<sup>2</sup> programmal végzett szimulációs számításokat, *Geszti Tamásnének* a ProcessDiffraction program használatában nyújtott hasznos segítséget, *Barna Árpádnének* és *Jakab Andreának* a replikák készítését, *Puskás Lászlónak* pedig a kísérleti munka során folyton elromló berendezések lelkiismeretes, hozzáértő javítását. *Dr. Lábár Jánosnak*, *Dr. Kovács Andrásnak*, *Dr. Kovács György Jánosnak*, *Dr. Süle Péternek*, *Dr. Lendvai Jánosnak*, *Dr. Ungár Tamásnak*, *Dr. Tichy Géának* és *Dr. Szörényi Tamásnak* az inspiráló szakmai beszélgetésekért szeretnék köszönetet mondani. Munkám keretét az MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet biztosította, köszönöm a lehetőséget. Dolgozatom szerkesztési részében, a Photoshop program használatában *iff. Dr. Radnóci Györgytől* tanultam sokat, a szöveggondozásban pedig *Gerdán Mercédeszre*, *Misják Petrára* és *Misják Mihályra* támaszkodhattam: köszönet érte. Végül pedig, köszönöm családomnak a támogatást és türelmet, barátaimnak pedig a folyamatos, lelkesítő érdeklődést.

<b>1. BEVEZETÉS</b>	<b>4</b>
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Vékonyrétegek</b>	<b>6</b>
2.1.1. A szerkezet-kialakulást meghatározó elemi folyamatok	6
2.1.2. Vékonyrétegek kialakulása	8
2.1.3. Szerkezet-kialakulás egyfázisú rétegekben	10
2.1.4. Fázisszétválás kétkomponensű rendszerekben	12
2.1.5. Szerkezet-kialakulás kétfázisú rétegekben	16
<b>2.2. Vékonyrétegek mechanikai tulajdonságai</b>	<b>18</b>
2.2.1. Belső feszültségek	18
2.2.2. Szilárdság, keménység	19
2.2.3. Szívósság, kopásállóság	21
<b>2.3. Fém-fém kompozitok</b>	<b>22</b>
<b>2.4. Cu-Ag vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai</b>	<b>23</b>
2.4.1. A Cu-Ag egyfázisú rendszer	26
2.4.2. Cu-Ag kétfázisú rendszerek	30
<b>2.5. Al-Sn vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai</b>	<b>35</b>
<b>2.6. Fém (Cu, Al)-C kompozit rétegek</b>	<b>37</b>
<b>3. KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK</b>	<b>40</b>
<b>3.1. A rétegek előállítása</b>	<b>40</b>
3.1.1. Vákuumpárolgatás	40
3.1.2. Magnetronos porlasztás	42
3.1.3. Mikrohullámú plazmakisüléssel támogatott magnetronos porlasztás	43
<b>3.2. Vizsgálati módszerek</b>	<b>44</b>
3.2.1. Elektronsugaras módszerek	45
3.2.1.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	45
3.2.1.2. Nagyfeloldású elektronmikroszkópia	52
3.2.1.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	55
3.2.1.4. Analitikai módszerek	56
3.2.1.5. A mikroszkópos képek értelmezése	58
3.2.1.6. Mintakészítés TEM vizsgálatokhoz	60
3.2.2. Röntgendiffrakció (XRD)	61
3.2.3. Mechanikai tulajdonság vizsgálata - Nanoindentáció	63
<b>4. EREDMÉNYEK</b>	<b>64</b>
<b>4.1. Fém-fém kompozitok</b>	<b>64</b>
4.1.1. Cu rétegek szerkezete és növekedése oxigén jelenlétében	64
4.1.2. Cu-Ag vékonyrétegek kombinatorikus vizsgálata	67
4.1.3. Eutektikus összetételű Cu-Ag vékonyrétegek	72
4.1.4. A 10 at% ezüstöt tartalmazó réteg	85
4.1.5. Cu-Ag rétegek szerkezetének és mechanikai tulajdonságainak kapcsolata	93
4.1.6. A Cu-Ag rendszer szerkezeti és morfológiai változásainak össze-foglalása szerkezeti zóna diagram formájában	95
4.1.7. Szerkezet-kialakulás Al-Sn vékonyrétegekben	98
<b>4.2. Fém-szén vékonyrétegek</b>	<b>100</b>
4.2.1. Al-C rétegek	100
4.2.2. Cu-C rétegek	105
<b>5. ÖSSZEFOGLALÁS</b>	<b>108</b>
<b>6. SUMMARY</b>	<b>109</b>
<b>7. FÜGGELÉK</b>	<b>110</b>
7.1. Saját publikációk	110
7.2. Új tudományos eredmények	111
7.3. Irodalomjegyzék	114



## 1. BEVEZETÉS

A vékonyrétegek kutatása és alkalmazása területén a kétkomponensű vékonyrétegek, nanokompozitok széleskörű fejlődésen mennek át napjainkban. Az alkalmazások sora igen hosszú: kemény bevonatokként, integrált áramkör kontaktus és vezetékrendszereként, mágneses adathordozókban, dekoratív és csomagoló anyagok bevonataként, a világ egyik leghatalmasabb ipari, termelési területét jelentik. Fontos tehát megérteni, hogy ezekben a rétegekben a rétegépülés milyen folyamatokon keresztül megy végbe és e folyamatok hogyan járulnak hozzá egyes szerkezeti elemek és ezen keresztül egyes fizikai majd funkcionális tulajdonságok kialakulásához.

Az alkalmazások során, különösen a nanorendszerekben (integrált áramkörök, MEMS), gyakran követelmény, hogy egy technológiai lépésben több folyamat is lejátszódjon, s ezáltal több funkcionális tulajdonság is önszerveződő módon kialakulhasson (pl. diffúziós barrier és kontaktusréteg félvezető szerkezetekben). A tudományos kérdések közül ezért előtérbe kerülnek a keveredés, a metastabil fázisok létrejöttének lehetőségei és feltételei, a kialakuló fázisok stabilitása és átalakulásai a stabil szerkezetekbe, és a szilárdfázisú, növekedés közbeni kémiai reakcióik. Ezeket a réteg-kialakulás során lejátszódó folyamatokat a növesztési paraméterek megválasztásával befolyásolhatjuk. A hogyan kérdést felvetve kiderül, hogy az ismereteink a többfázisú, többkomponensű rétegek kialakulásáról még eléggé hiányosnak tekinthetők.

A dolgozatomban olyan modellrendszereken, amelyekben a felvázolt kétkomponensű vékonyréteg-rendszerekre jellemző jelenségek tetten érhetők, illetve jól vizsgálhatók, megvizsgálom nanométeres mérettartományig bezárólag a fizikai tulajdonságok és a reprodukálható szerkezetek előállítására szempontjából lényeges növekedési alapfolyamatokat, szerkezeti sajátosságokat.

A vizsgálatokat olyan rendszereken igyekeztem elvégezni, amelyek a gyakorlati alkalmazásokhoz is közel állnak. Ezért választásunk a Cu alapú rendszerekre esett (Ag-t és C-t választva második komponensként) és kiegészítő vizsgálatokat végeztem az Al-Sn és az Al-C rendszereken. A Cu alapú rendszerek vizsgálatát a technológiai körülményekhez hasonló vákuum-feltételek mellett növesztett réz vékonyrétegek egyes növekedési sajátosságainak bemutatásával kezdem, a jól vizsgált és leírt Al alapú rendszerek analógiáját is felhasználva. A választott rendszerek példáját adják az

egymással nem keveredő és egyensúlyi feltételek mellett nem reagáló komponensek rendszereinek, amelyekben a rétegépülés és fázisszétválás folyamatai, a rétegek önszerveződő morfológiai fejlődése tanulmányozható. Ezek a vizsgálatok új tudományos eredmények elérése mellett az alkalmazások szempontjából is ígéretesek lehetnek. A Cu –Ag rendszeren végzett kutatásaink felkeltették az INTEL fejlesztő mérnökeinek figyelmét is, mert az új, 30 nm alatti technológiák számára az általam is vizsgáltakhoz hasonló szerkezeti és rétegépülési folyamatok segítségével lehetséges kontaktus és vezetékrétegeket növeszteni. Az alapkutatásként végzett vizsgálataim segítséget nyújthatnak a valóban ipari szerkezetek és alkalmazások területén végzendő fejlesztő és kutatómunkákhoz is.

## 2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

### 2.1. Vékonyrétegek

#### 2.1.1. A szerkezet-kialakulást meghatározó elemi folyamatok

A vékonyrétegek a klasszikus, tömbi anyagoktól eltérő szerkezettel és morfológiával, ennek következtével specifikus fizikai tulajdonságokkal rendelkezhetnek. Szerkezetüket a kialakulás során igen sok paraméter szabja meg. Általános érvényű szabályok meghatározására törekedve szembesülünk azzal a nehézséggel, hogy ki kell tudnunk választani a sok megfigyelhető jelenség közül azokat, amelyek elsődlegesen határozzák meg a szerkezet kialakulását. Sok esetben pedig csak több oldalról megközelítve lehetséges a főbb folyamatokat sikeresen magyarázni.

Bauer 1958-ban megjelent tanulmányában<sup>1</sup> a hordozó felületen történő kristálynövekedést alaptípusokba csoportosította. Megállapította, hogy a kialakuló vékonyréteg mikroszerkezetét és tulajdonságait döntően termodinamikai paraméterek határozzák meg. A réteg és a hordozó felületi energiája ( $\sigma_f$  ill.  $\sigma_s$ ) és a köztük határfelületi energia ( $\sigma_i$ ) viszonyától függően három osztályba sorolta a lehetséges rétegnövekedési módokat. Réteges, Frank-van der Merve növekedés jön létre, ha  $\sigma_s > \sigma_f + \sigma_i$ , szigetes, Volmer-Weber féle a növekedés, ha  $\sigma_s < \sigma_f + \sigma_i$  teljesül, míg  $\sigma_s \approx \sigma_f + \sigma_i$  esetén réteges és szigetes, Stranski-Krastanov növekedés valósul meg (2.1. ábra).

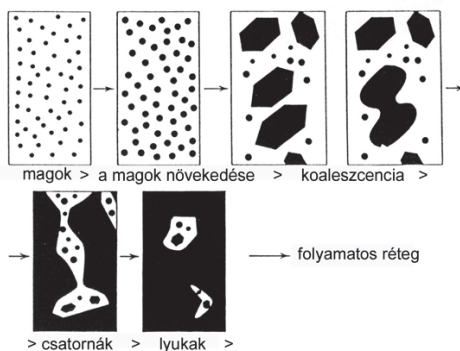
Fedettség Mechanizmus	$\theta < 1 \text{ ML}$	$1 < \theta < 2$	$\theta > 2 \text{ ML}$
Volmer-Weber, 3D szigetes			
Frank-van der Merve, 2D réteges			
Stranski- Krastanov, vegyes			

2.1. ábra. Vékonyréteg növekedési módok vázlatos ábrázolása.  $\Theta$  a növekedő réteg vastagsága monorétegekben (ML) mérve<sup>2</sup>.

A vékonyréteg növekedés Bauer-féle termodinamikai megközelítésével szemben Venables és Price<sup>3</sup>, ill. Lewis és Anderson<sup>4</sup> összefoglalójukban a növekedést kinetikai jelenségeként értelmezik. Szerintük az, hogy melyik növekedési mód valósul meg, elsősorban a rétegleválasztás feltételeitől függ, pl. attól hogy egy adott anyag-hordozó rendszerben milyen hőmérsékleten és sebességgel történik a réteg növesztése. Markov és munkatársai<sup>5,6</sup> elméleti számításokkal megmutatták, hogy lehetséges átmenet az egyes növekedési módok között.

Klaui<sup>7,8</sup> és Meinel<sup>9</sup> ezüsttel végzett kísérleteiből pedig azt láthatjuk, hogy a különböző növesztési feltételek mellett (különböző növesztési módok, változó hordozó hőmérséklet) létrehozott Ag rétegek felületi morfológiája milyen jelentősen különbözhet. Vagyis az előállítás feltételeitől függ, hogy egy adott anyagrendszerben melyik növekedési mód valósulhat meg. Fontos tehát ismernünk a vékonyrétegek kialakulásának alapvető folyamatait, s ezek kapcsolatát az előállítási paraméterekkel, ha előre tervezhető tulajdonságú, reprodukálható rétegeket szeretnénk előállítani.

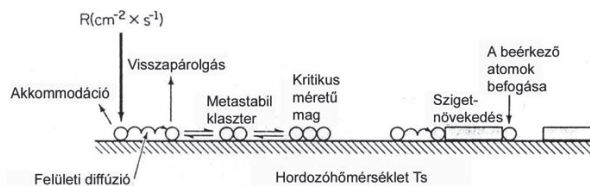
Pashley 1964-es munkájában<sup>10</sup> a vékonyrétegek kialakulása során először különített el általánosan jellemző alapvető folyamatokat. Munkája alapján a vékonyrétegek növekedését négy főbb részre oszthatjuk: a magképződés, a magok ill. szemcsék növekedése és összenövése, a folyamatos réteg kialakulása a szemcsék közötti csatornák feltöltődésével, és a folyamatos réteg növekedése (2.2. ábra).



2.2. ábra. Szemléltető ábra a vékonyréteg kialakulási folyamatairól<sup>2</sup>.

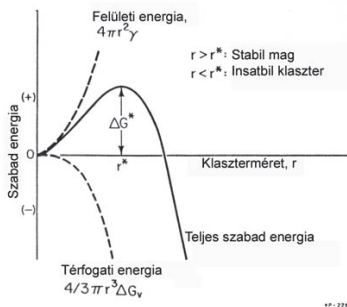
## 2.1.2. Vékonyrétegek kialakulása

A réteg-előállítás gyakorlati megvalósítása során gőz, vagy gáz fázisból választunk le részecskéket. Ezek a hordozó felületére érkezve elveszítik sebességük normális irányú komponensét és adszorbeált réteget hoznak létre a felületen. Az így létrejövő adatomok a felületi diffúzió révén mozoghatnak, miközben más atomokkal, vagy a hordozó felszíni atomjaival kölcsönhatnak, vagy akár el is párologhatnak a felületről. A beérkező újabb részecskékkel pedig időlegesen kisebb klaszterekbe állhatnak össze, vagy a hordozóhoz kötődhetnek (2.3. ábra).



2.3. ábra. Sematikus ábra a vékonyrétegek kialakulásának alapfolyamataira<sup>2</sup>.

A véletlenszerűen kialakuló klaszterek a szabadenergiájuk minimalizálására törekednek, amely egy térfogattól és egy felülettől függő tagból tevődik össze<sup>4</sup> (2.4. ábra). Mivel a kis klasztereknek a térfogatukhoz képest nagy a felületük, ezért ahhoz, hogy stabil magokká váljanak és a növekedésük energetikailag kedvezővé váljon, el kell érniük egy kritikus méretet ( $r^*$ ).



2.4. ábra. A szabadenergia a keletkező klaszterek sugarának függvényében<sup>4</sup>.

A véletlenszerű mozgások során a kritikus méretet elért magok szabadenergiája a méretük növekedésével már csökkenni fog, ezért a gőzfázisból, vagy felületi diffúzióval hozzájuk elért adatomokat már befogják és növekedni kezdenek. Amikor a felületen kialakuló magok sűrűsége olyan nagy lesz, hogy a migráló atomok mindegyikét azonnal befogja valamelyik mag, új mag már nem jöhet létre. Ekkor a felületen már nem tud annyi atom összegyűlni, hogy olyan új klaszter alakulhasson ki, amely elérheti a kritikus méretet. A meglévő magok körül így egy kiürített zóna alakul ki, amelynek méretét és ezzel a magok egymástól való távolságát a részecskék átlagos szabad úthossza határozza meg. Ezért a maximális magsűrűség pl. a hőmérséklet csökkentésével nő, mivel ekkor az adatomok mozgékonyasága csökken.

Amikor a magok elérnek egy bizonyos méretet és elég közel kerülnek egymáshoz, kölcsönhatás jöhet létre köztük, amely során az eddig külön növekvő szigetek egy szigetté kapcsolódnak össze. Ezt a jelenséget koaleszcenciának nevezzük. A koaleszcencia során nyak alakul ki a szigetek között, amely feltöltődik, s végül a két sziget eggyé áll össze. Ha a két sziget úgy nő össze, hogy szemcsehatár marad köztük, akkor részleges koaleszcenciáról beszélünk. Teljes koaleszcencia esetén az összekapcsolódó szigetek között nem marad határfelület. A szemcsehatár többféle módon tűnhet el a két érintkező sziget közül. Ha a szemcsehatár kimozog a keletkező új szigetből, a mechanizmust szilárd fázisú koaleszcenciának nevezzük. Megkülönböztetve a folyadék-szerű koaleszcenciától, amikor (bizonyos feltételek teljesülése esetén) összekapcsolódáskor a szigetek teljesen, vagy részlegesen megolvadnak és folyadékként ugranak össze, majd a csepp újrakristályosodva alkot új szigetet. A megolvadás fémekben a kis méretek esetén bekövetkező olvadáspont csökkenés következményeként valósulhat meg. Mivel az olvadáspont csökkenés több száz fokot is elérhet<sup>11</sup>, emiatt szinte minden fémréteg növekedésének lesz folyadék-szerű koaleszcencia szakasza, még szobahőmérsékleten is. A rétegvastagság növekedésével azonban az addig megolvadó és összenövő szigetek előbb-utóbb elérnek egy olyan méretet, amikor már nem tudnak megolvadni és emiatt a folyadék-szerű koaleszcencia leáll és felváltja a szilárd fázisú, nem teljes koaleszcencia. Az átmenet a két mechanizmus között függ a fázis olvadáspontjától.

Folyadék-szerű koaleszcencia esetén az olvadékból újra kristályosodáskor a rendszer a felületi energia és a hordozó - réteg határfelületi energia minimalizálására törekszik. Ennek során energetikailag kedvezőbb kristálytani orientációkba rendeződhet a kialakuló sziget. Majd, miután a két korábbi sziget cseppként "összeugrott", a

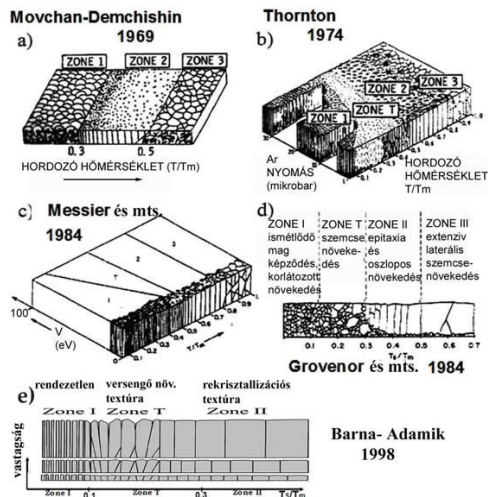
szabaddá váló hordozó felületeken, a csatornában másodlagos magképződés történhet. Az új magok is növekednek és egymással összenőnek. A folyamat addig folytatódik, amíg folyamatos réteg nem alakul ki.

### 2.1.3. Szerkezet-kialakulás egyfázisú rétegekben

A vékonyréteg kialakulásának alapvető folyamatai a réteg és a hordozó anyagától, ill. a növesztési paraméterektől függően különböző rétegvastagságoknál mennek végbe. A növesztési paraméterek között a növesztési hőmérséklet fontos szerepet játszik a szerkezet alakulásában: a homológ hőmérséklet (a hordozó hőmérséklet és a réteget építő anyag olvadáspontjának aránya  $K$ -ben mérve) függvényében vizsgálva a rétegépítési folyamatokat, anyagtól független, általános törvényszerűségeket lehet felfedezni.

Movchan és Demchishin<sup>12</sup> ábrázolták először az általuk megfigyelt vákuum párologtatott vékonyréteg szerkezetek főbb jellemzőit a homológ hőmérséklet függvényében (2.5a ábra). A felvázolt diagramon hőmérséklettartományokat figyeltek meg, amelyekre egy-egy jellegzetes rétegszerkezet volt jellemző. Ezért az ilyen típusú ábrákat később szerkezeti zóna diagramnak nevezték el. A kitalált ábrázolási mód, egyszerűsége miatt gyorsan népszerűvé vált, s többen is vizsgálták általános érvényűségét, próbálták pontosítani a modellt.

Thornton<sup>13</sup> például porlasztott rétegek vizsgálatakor egy harmadik tengellyel egészítette ki az ábrát, amelyre a porlasztásnál használt argongáz nyomását mérte fel (2.5b ábra). Megállapította, hogy a zónahatárok a nyomás növekedésével a nagyobb hőmérsékletek felé mozdulnak el. Ez a porlasztott atomok termalizációjával magyarázható, amely a nagyobb nyomáson növesztett réteg esetében kisebb felületi mozgékonytságot eredményez. Grovenor<sup>14</sup> a zónák kialakulását a szemcsehatár mozgásokkal igyekezett kapcsolatba hozni (2.5d ábra). Az I. és II. zónák esetén ezt a nézetet a tudományos közvélemény nem fogadta el. Az általa az I. zónában növekedési mechanizmusként feltételezett „folyamatos magképződés” (continuous nucleation) Barna B.P. munkáiban, mint szennyező hatás tér vissza a III. zóna növekedésének magyarázatában (majd nagy szennyező koncentrációk esetén az I. és II. zónákban is). Messier<sup>15</sup> munkájában felhívta figyelmet arra, hogy a rétegvastagság is fontos szerepet játszik a zónák kialakulásában (2.5c ábra).



2.5. ábra. Különböző szerkezeti „zóna diagramok” és fejlődésük 1969 és 1998 között.

A többféle oldalról és módszerrel megközelített szerkezeti zóna modellekből kisebb eltérésekkel ugyan, de azonos kép rajzolódik ki: adott hőmérséklettartományokra (zónákra) jellemző főbb rétegszerkezeteket különböztethetünk meg. A zónákhoz, az arra a tartományra jellemző rétegépülési folyamatokat is kapcsolhatunk, amelyeken keresztül megérthetjük az adott szerkezet kialakulását. Az irodalomban található szerkezeti zóna modellek összegzését, további általánosítását Barna B. Péter és Adamik Miklós<sup>16</sup> munkájában találhatjuk. Ők a 2.5d ábrán látható három tartományból álló szerkezeti zóna diagramot javasolták.

Modelljük szerint az I. zóna az alacsony hőmérsékletű ( $T_s < 0,1T_m$ ) tartományban található, ahol az atomok felületi diffúziója, ill. a szabad úthossza igen kicsi. Így a létrejövő magok körüli kiürített zóna kicsi lesz, a magok sűrűn fognak elhelyezkedni és növekedésük során nem nőnek össze egymással. Minden mag csak a kiürítési zónája határáig nő meg. A magok kezdeti orientációja is megmarad a növekedés során. Ilyen módon szálaz, oszlopos szerkezet jön létre, ahol az oszlopok átmérőjét a magok kiürítési zónájának mérete (az atomok diffúziós hossza) határozza meg.

A T zónában, vagy más néven az átmeneti tartományban ( $0,1T_m < T_s < 0,3T_m$ ), az adatok mobilitása érezhetővé válik. Az atomok szabad úthossza megnő, s eljuthatnak



a számukra energetikailag kedvezőbb helyekre. Ezáltal versengő növekedés alakul ki. A különböző orientációjú szomszédos szemcsék határára érkező adatomok az alacsonyabb felületi energiájú szemcsébe épülnek be, amely ezáltal a szomszédai rovására fog nőni: V alakban egyre szélesebbé válik, miközben a kedvezőtlen felületi energiájú szemcséket kiszorítja a növekedésből a réteg vastagodása során. Emellett a kedvezőbb felületi energiájú szemcséhez tartozó kristálytani irány is kiválasztódik, mivel a kedvezőtlen irányok nem tudnak tovább nőni egy adott vastagságon túl. Ezáltal a rétegben növekedési textúra alakul ki. A T zónára tehát a V alakú szemcsék lesznek jellemzőek és az, hogy a réteg vastagságával változik a morfológia és a textúra.

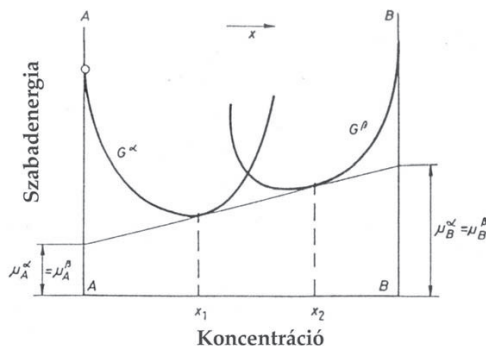
A II. zóna a magas hőmérsékletű ( $T_s > 0,3T_m$ ) tartományokra jellemző, ahol az adatomok mozgékonyasága és a koaleszcencia lehetősége jelentősen megnő. A keletkező magok körüli befogási zóna nagy lesz, így a rétegvastagsággal összehasonlítható szélességű oszlopok jönnek létre. Az oszlopok átmérője a hőmérséklettel és a rétegvastagsággal nő. Ez utóbbi a szemcséhatár mozgással történő szemcsenövekedéssel magyarázható.

Az irodalomban található, a többi modell által javasolt III. zónát Barna és Adamik nem tartotta tipikusnak az egyfázisú rendszerekre. A III. zónabeli szerkezet keletkezését Movchan és Demchishin<sup>12</sup>, ill. Grovenor<sup>14</sup> munkájukban a rekrisztallizáció hatásának tulajdonítják, míg Barna és Adamik ugyanezt a morfológiát szennyezés hatással magyarázza, amely esetben viszont a rendszer már nem tekinthető egyfázisúnak.

#### 2.1.4. Fázissztétválás kétkomponensű rendszerekben

A szerkezet-kialakulási folyamatok lezajlását, ezáltal a keletkező szerkezetet már kis koncentrációban jelen levő szennyező (elég, ha a szennyező atomok és leválasztott atomok hordozóra érkezési aránya  $< 10^{-4}$ ) is erősen befolyásolhatja, megváltoztathatja<sup>17</sup>. A szennyező, vagy a tudatosan bevitt adalék második fázisként lehet jelen a rendszerben. S bár az így többfázisúvá váló rétegben az alapvető rétegpülési folyamatok ugyanazok maradnak, mint az egyfázisú rendszereknél, a réteg morfológiai tulajdonságait az alkotó fázisok egymással való kölcsönhatása is befolyásolni fogja. Ezért érdemes megvizsgálnunk a kétalkotós rendszerek egyensúlyi állapotának főbb jellemzőit.

A két- vagy többalkotós rendszerekben az egyensúlyi állapot meghatározásához a rendszerre vonatkozó termodinamikai jellemzőket használhatjuk. Az egyensúly feltételét legáltalánosabban a rendszerre jellemző szabadenergia (állandó térfogat és hőmérséklet mellett vett) koncentráció szerinti minimuma adja. Ez a feltétel azt jelenti, hogy az egyensúlyt jellemezheti a homogén állapot, s ekkor a legkisebb szabadenergiájú fázis a stabil. Vagy heterogén, többfázisú állapot jellemzi a rendszert, s ekkor az egyes alkotók kémiai potenciáljai sem változhatnak egymástól függetlenül: az egyensúlyban levő fázisokban az alkotók kémiai potenciáljának meg kell egyezniük. Ez a szabadenergia függvény érintőjére ad megkötdést: a fázisok szabadenergia görbéihez húzott közös érintő jelöli ki az egymással egyensúlyban levő fázisokat.



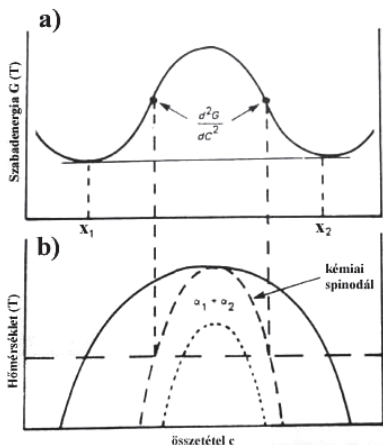
2.6. ábra. Kétfázisú, heterogén rendszer egyensúlyának feltétele<sup>18</sup>.

A 2.6. ábrán látható szabadenergia görbékkel jellemzett kétfázisú rendszerben az A-  $x_1$ , ill. B- $x_2$  összetételű ötvözetek akkor stabilak, ha homogének, míg az  $x_1$  és az  $x_2$  összetételek között a heterogén állapot lesz a stabil, legkisebb energiájú. A két egymással egyensúlyban levő fázis minőségéről és mennyiségéről a szabadenergia görbék, ill. a fázisdiagram adnak információt.

A fázissztérválás megvalósulása többféle mechanizmussal lehetséges: A fázissztérválás legközvetlenebb útja, ha a magképződés során a két fázis külön magképződik, és  $x_1$ ,  $x_2$  összetételű magok jönnek létre. Majd az így kialakult magokból a fázisok kristályai felnövekednek.

A vékonyrétegek előállításánál azonban gyakran olyan körülményeket alkalmazunk, amelyek hatására nemegyensúlyi feltételek jönnek létre. Ilyenkor a megfelelő diffúziós folyamatok lassúsága miatt az egyensúlyhoz vezető átrendeződések nem mehetnek végbe, így többnyire olyan nemegyensúlyi szerkezetek jönnek létre, mintha magas-hőmérsékleti állapotokat fagyasztanánk be. Ilyen folyamatok eredményeképpen az  $x_1$  és  $x_2$  közötti (egyensúlyban kétfázisú) tartományban (2.6. ábra) is egyfázisú magképződés és növekedés valósulhat meg. Ez a szerkezet azonban nem stabil és amennyiben kinetikai lehetőség mutatkozik, megindul a homogén oldat szétválása.

Ha a rendszerben jelenlevő két alkotó fázisának rácsa ugyanolyan jellegű, akkor az átmenet az A alapú szilárd oldatok és a B alapú szilárd oldatok között folyamatos lehet, s létrejöhet bármelyik  $x_1$  és  $x_2$  közötti nemegyensúlyi összetétel. Az ilyen rendszert leíró szabadenergia görbe a 2.7a ábrán láthatóhoz hasonló, folytonos görbe lesz.

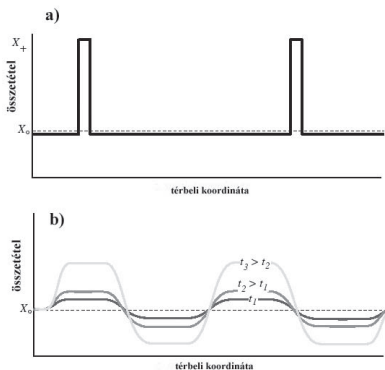


2.7. ábra. Korlátozott oldódású kétfázisú rendszer szabadenergia-összetétel görbéje adott  $T$  hőmérsékleten (a) és fázisdiagramja (b)<sup>19</sup>

A függvényt részletesebben megvizsgálva, annak konkáv ill. konvex jellegétől függően kétféle tartományt különíthetünk el, amelyeknél a rendszerre alapvetően más viselkedés lesz jellemző. A két tartományt a szabadenergia görbe inflexiós pontjai választják el, s a fázisdiagramon az inflexiós pontok hőmérsékletfüggéséből származó görbét kémiai

spinodális görbének nevezzük (2.7b ábra). A szabadenergia görbére jellemzők még a minimumpontjai, amiből a szolvusz vonal származtatható. Ezek a görbék a hőmérséklet függvényében mutatják a szilárd oldatból kialakuló két, egymással egyensúlyban levő fázis összetételét (2.7b ábra). E két fázis kialakulása így kétféle módon mehet végbe:

Ha a metastabil szilárd oldat összetétele a spinodál és az egyensúlyi fázis közötti összetétel-tartományba esik (2.7b ábra), akkor a fázissztválás magképződéssel megy végbe. A magképződéssel folyó átalakulásokban kis méretű tartományokban történnek jelentős koncentrációváltozások (2.8a ábra), ehhez hosszú diffúziós úthosszak tartoznak.



**2.8. ábra.** A magképződés során kis térfogatban végbemenő jelentős összetétel-változások (a) és a spinodális átalakulás során nagy térfogatban végbemenő csekély összetétel-változások (b).

A magképződés aktivációs energiája a stabil mag összetétel-fluktuációk útján történő létrehozásához szükséges. Ha a kiindulási összetétel közeledik a spinodál görbéhez, akkor az aktivációs energia csökken. A spinodális görbén lévő összetételek koncentráció változásai már nem igényelnek aktivációs energiát és spontán módon változhat az összetétel az új fázis összetételének irányában. A spinodális átalakulás egyszerre megy az egész térfogatban, kismértékű és egyre növekvő koncentrációváltozásokkal, amely rövid diffúziós utakkal is elérhető (2.8b ábra). A diffúziós lehetőségek megnehezülésével, pl. a hajtóerő csökkenésével vagy a fázishatárok létrehozatalához szükséges energia hiányában a spinodális folyamat le is állhat, és nem halad tovább a magképződés irányában. Ugyanez a helyzet minden olyan kiindulási összetétel esetén, amely a spinodál görbe két ága között (2.7. ábra) helyezkedik el.

Ahhoz, hogy a rétegnövekedés során a rendszert a spinodál tartományba tudjuk juttatni, vagy nagyon gyors túlűtést kell alkalmaznunk, hogy a magképződési tartományon a rendszer úgy átjusson, hogy ne történjék magképződés, vagy pedig a kritikus hőmérséklethez tartozó koncentrációjú réteget kell létrehoznunk.

A főként a térfogati diffúzió irányította magképződés és spinodális bomlás mellett a vékonyrétegek növekedésénél szerepet kap egy olyan kinetikai lehetőség, amit a fázisátalakulások tárgyalásánál általában nem vesznek figyelembe. Ez a lehetőség a kinetikai szegregáció, amely a kristálynövekedés során a felületi lépcsőmozgások segítségével megvalósuló szegregáció<sup>20</sup>. Ennek a felületi folyamatnak a során a növekvő szemcsék határán a második komponens olyan mértékben feldúsulhat, hogy koncentrációja elérheti a magképződéshez szükséges mértéket, s ezáltal elkezdhet nőni egy második fázis, az adszorbeált rétegből magához gyűjtve a hasonló atomokat.

A bemutatott főbb folyamatokon kívül a vékonyrétegekben a fázissztérválás folyamatai egyéb kinetikai és termodinamikai utakon is végbemehetnek, pl. a koaleszcencia során, vagy a felsorolt folyamatok egymásba átalakuló mechanizmusai révén is.

### 2.1.5. Szerkezet-kialakulás kétfázisú rétegekben

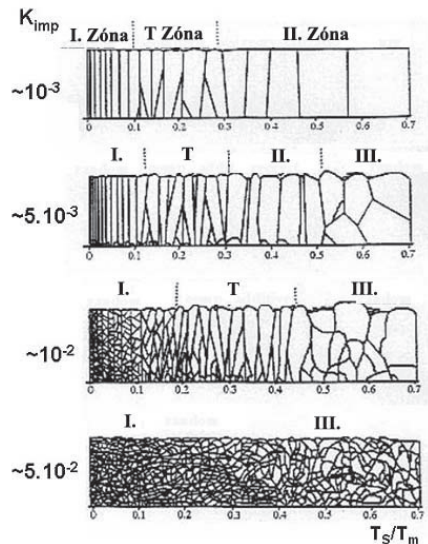
A kétfázisú rendszereknél is megpróbálhatjuk a növekedési és a fázissztérválási folyamatok eredményeképpen létrejövő morfológiai és szerkezeti elemeket - az egyfázisú rendszereknél már látott módon - feltérképezni és általános törvényszerűségeket megállapítani. A kétfázisú rendszerek esetében azonban jóval bonyolultabb a helyzet: a kialakuló szerkezet függhet a jelenlevő fázisok relatív mennyiségétől, attól hogy az első fázis növekedésének mely szakaszában magképződik a második fázis, ill. hogy az egyes fázisok növekedési módja milyen módon valósul meg: két, vagy háromdimenziós (2D vagy 3D) módon.

A kétfázisú rendszerek között a legjobban kidolgozott szerkezeti zóna diagramot Barna és Adamik munkájában a 3D-2D jellegű Al-O rendszerre találhatjuk<sup>16</sup>. Ők az Al-O rendszer a morfológiájának a változását az oxigén mennyiségének függvényében vizsgálták. Kimutatták, hogy a változás az oszlopátmérok csökkenésével kezdődik és növekvő oxigén tartalom mellett a rendszer ismétlődő magképződésen keresztül átmegy

aluminium-oxid - aluminium kompozitba, ahol az alumínium-oxid mátrixba fémes Al szemcsék ágyazódnak be (2.9. ábra).

Más összetételű és növekedési módú rendszerek esetén is történtek vizsgálatok és voltak törekvések általános érvényű szabályok, modellek felállítására. A kétfázisú rendszerek szerkezeti zóna modelljének kidolgozásában azonban még igen sok a tisztázatlan pont. S nehezíti a helyzetet, hogy a különböző növekedési típusú fázisok esetén minden párosítás más jellegű szerkezet-felépülést, s másfajta szerkezeti zóna diagrammot eredményez.

Ha a fázisok növekedési módja szerint csoportosítjuk a kétfázisú vékonyréteg-rendszereket, akkor megkülönböztethetünk 2D-3D és 3D-3D rendszereket. A 2D-3D rendszerek közé sorolhatjuk általában a fém-oxigén és fém-szén rendszereket. Míg a 3D-3D rendszerekhez pedig a fém-fém rendszereket sorolhatjuk. Dolgozatomban mindkét típusú rendszerre vizsgáltam példákat, ezzel megpróbálva hozzájárulni az általánosabb kép kialakításához.



2.9. ábra. Az Al-O rendszer szerkezeti zóna modelljének alakulása az oxigén tartalom függvényében ( $K_{imp}$  a beérkező oxigén atomok aránya a beérkező Al atomok számához képest)<sup>16</sup>.

## 2.2. Vékonyrétegek mechanikai tulajdonságai

A vékonyrétegeknek nem csak a szerkezete és morfológiája tér el a tömbi anyagokétól, hanem a mechanikai tulajdonságaik sem mindig vezethetők le a tömbszerű anyagok tulajdonságaiból. Bár a vékonyrétegek mechanikai tulajdonságait alapvetően ugyanazok a fizikai tényezők határozzák meg, főleg a méretek eltérése miatt új jelenségek fellépésével is számolnunk kell, amelyek új, az alkalmazások szempontjából érdekes tulajdonságokat hozhatnak a tömbi anyagokhoz képest<sup>21</sup>.

A vékonyrétegek mechanikai tulajdonságai több vonatkozásban is tárgyalhatók. Megvizsgálhatjuk, hogy a rétegépülés során milyen belső feszültségek és hogyan alakulnak ki a rétegekben. De vizsgálat és elemzés tárgyává tehetjük, hogy az egyes mechanikai tulajdonságok milyen vékonyréteg specifikumokkal rendelkeznek (keményedési, deformációs mechanizmusok), vagy elemezhetjük azt is, hogy az egyes vékonyrétegek mechanikai paraméterei (keménység, rugalmassági modulusz, a rugalmas- és plasztikus deformáció aránya stb.) milyen értékeket érnek el, és ezek hogyan viszonyulnak a tömbi értékekhez.

### 2.2.1. Belső feszültségek

Vékonyrétegekben a rétegépülés során makroszkopikus belső feszültségek alakulhatnak ki, amelyek főbb okai nagyrészt a hordozóhoz viszonyított rácsparaméter és/vagy térfogatváltozásokra vezethetők vissza. A kialakuló belső feszültségeket három csoportba sorolhatjuk: epitaxiás-, termikus- és növekedési feszültségekről beszélhetünk<sup>21</sup>. A dolgozatban vizsgált rétegek szerkezet-kialakulása szempontjából a növekedési feszültségek játszottak fontosabb szerepet. Növekedési feszültség alatt a réteg-kialakulás során végbemenő és térfogatváltozással járó folyamatok (kapillaritás, koaleszcencia, fázisátalakulások, oldódás, kiválás, diffúziós folyamatok) hatására kialakuló feszültségeket értjük. A növekedési feszültségek oka egyrészt a felületi feszültség, másrészt a réteg és hordozó közötti adhéziós erő. A rétegnövekedés során a nagy atommozgékonyosság a belső feszültség megszűnését eredményezheti<sup>21</sup>. Azonban a makroszkopikus belső feszültségek megszűnte, relaxációja esetén is lehetnek jelen a rétegben mikrofeszültségek, amelyek eredete kristályhibákhoz, összetétel, vagy rácsparaméter különbségekhez kötődhet. Ezek hatótávolsága olyan, hogy rövidtávon kiegyenlíthetik egymást és ezért a rétegben eredő feszültséget (húzó, vagy nyomó)

nem tudunk megfigyelni, viszont a szerkezet belső energiáját a jelen levő mikrofeszültségek megnövelik.

### 2.2.2. Szilárdság, keménység

A vékonyrétegek alkalmazás szempontjából egyik legfontosabb tulajdonsága a szilárdság. Az ipari alkalmazások során a nagy terheléseknek, hosszú használatnak kitett eszközöknél minél nagyobb védelmet biztosító, kemény bevonatokat szeretnének alkalmazni, amelyeknek sokszor még egyéb követelményeknek (mint pl. hőállóság, kis súrlódási együttható, kopásállóság, szívósság) is eleget kell tenniük. A szilárdságot általában a legegyszerűbben pl. a szemcseméret csökkentésével, vagy ötvözzéssel lehet növelni.

#### *Hall-Petch effektus*

A polikristályos anyagok mechanikai tulajdonságai függenek a szemcsemérettől. A folyáshatár esetében ezt a függést Hall<sup>22</sup> és Petch<sup>23</sup> egymástól függetlenül mérte meg:

$$\sigma_y = \sigma_{y_0} + \frac{k}{d^{1/2}}$$

$$H_y = H_{y_0} + \frac{h}{d^{1/2}}$$

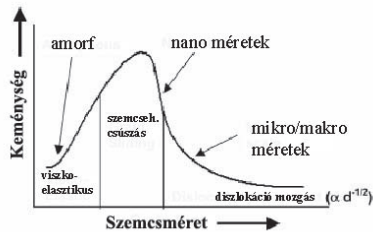
ahol  $\sigma_y$  és  $H_y$  a folyáshatár, illetve a keménység értéke,  $\sigma_{y0}$  és  $H_{y0}$  a nagyszemcsés anyag folyáshatára és keménysége,  $k$  és  $h$  pedig az ún. Hall-Petch meredekség. A Hall-Petch szabály értelmében a folyáshatár vagy keménység nő, ha a szemcseméret csökken. Kísérletileg is sokszor igazolták ezt az összefüggést, a szabály jól működik a 0,1  $\mu\text{m}$  szemcseméret feletti tartományban. A vékonyrétegek szemcsemérete azonban ennél sokkal kisebb is lehet.

15-20 nm-nél kisebb Cu kristályokra végzett molekuladinamikus szimulációk a keménység csökkenését jósolták<sup>24,25</sup>. Nanokompozitok tulajdonságait vizsgálva pedig kísérletileg is igazolták a modellből kapott eredményt: mintegy 20-50 nm szemcseméret alatt a folyáshatár vagy keménység csökkenni kezd<sup>26,27,28,29</sup>. A jelenséget inverz Hall-Petch effektusnak nevezték el (2.10. ábra). Okának megértéséhez az alakítási keményedés jellemzőit kell jobban megvizsgálunk.

Az alakítási keményedés szempontjából alapvető a diszlokációk keletkezése, rendeződése és egymással, valamint a meglévő szemcsehatárokkal való kölcsönhatása.



Az 1  $\mu\text{m}$  körüli vastagságtartományban kialakuló oszlopszerkezetekre megmutatták, hogy az ilyen szerkezettel rendelkező vékonyrétegek szemcséinek képlékeny alakíthatóságában inkább a diszlokáció források működésének van fontosabb szerepe, mint a diszlokációk mozgékonyságának<sup>30</sup>.



2.10. ábra. A keménység függése a szemcsemérettől<sup>31</sup>.

A Frank-Read források működésének feltételét szem előtt tartva elgondolhatjuk, hogy a szemcseméret csökkenésével a források működése egyre nehezebbé válik: a kibocsátott diszlokációk visszahatása leállíthatja a forrás működését, de a forrás méretének (szemcsemérettel való) csökkenésével a hurkok kibocsátásához szükséges feszültség is nőni fog, ami szintén a diszlokáció források leállását eredményezi. A Frank-Read források méretének ( $r = Gb/\tau \approx 10b$ , ahol  $r$  a kihajló diszlokáció-szegmens sugara,  $G$  a nyírási modulusz,  $b$  a Burgers vektor hossza és  $\tau$  a nyírófeszültség) a szokásos polikristályokban 20-30 nm-nél nagyobboknak kell lennie. Így a valóban nanoméretű szemcsékkel rendelkező nanokristályos anyagban egy működőképes forrás nem fér el. Nemcsak a diszlokáció források nanoszemcsékben való elhelyezésével vannak azonban nehézségek. Az alakítási keményedés szempontjából alapvető a diszlokációk keletkezése, rendeződése és egymással, valamint a meglévő szemcsehatárokkal való kölcsönhatása. In-situ TEM kísérletek segítségével megvizsgálták a diszlokációk szemcsehatárokkal való kölcsönhatását<sup>32</sup>, és azt tapasztalták, hogy a diszlokációk és a belső határfelületek kölcsönhatása lehet taszító, de vonzó is. A taszító kölcsönhatás a diszlokációk torlódásához vezethet, vonzó kölcsönhatás esetén pedig az inkoherens szemcsehatárok elnyelik a diszlokációkat, így azok koncentrációja csökken. Kisméretű kristályokban ez utóbbi hatás azt eredményezi, hogy a diszlokációk nehezen tudnak a kristályban bennmaradni, a belső határfelülettel való kölcsönhatás kihúzza őket a kristályból a szemcse (fázis) határba. Nanoméretű

szemcsékben pedig diszlokációk már egyáltalán nem is találhatók, s nem is keletkezhetnek. Ezáltal a nanoszemcsés rétegekben új mechanizmus kerül előtérbe a deformáció során, mivel az atomok egyre nagyobb hányada található a szemcsehatárokon. A szemcsehatáron elhelyezkedő anyag kisebb ellenállást mutat a képlékeny alakítással szemben, mint a szemcse belsejének megfelelő kristály, amelyben már nem tudnak működni a diszlokációs mechanizmusok (2.10. ábra). Így a képlékeny alakítás nem diszlokációs mechanizmussal megy végbe, hanem a szemcsehatárok menti elmozdulások (szemcsehatár-csúszások) játszanak inkább szerepet benne, amely folyamat jelentős diffúziós mozgékonyaságot is feltételez<sup>32</sup>.

#### *Szilárd oldatos- és szennyezők okozta keményedés*

A klasszikus értelemben vett oldódási keményedés is szerepet kap a vékonyrétegek mechanikai tulajdonságaiban. Mivel a vékonyrétegekben a nem egyensúlyi előállítási feltételek miatt a kialakuló szilárd oldatok koncentrációja az egyensúlytól jelentősen is eltérhet, az így kialakuló keménység szerepe a tömbi anyagokéhoz képest meg is nőhet. Például porlasztott Pt-Ru vékonyrétegek esetében megmutatták, hogy a Ru koncentráció 0-20 tömeg% tartományban való növekedésével mind a rugalmas modulusz, mind a folyáshatár jelentősen nő<sup>33</sup>.

Az oldott szennyezők okozta keményedési hatás mellett a szennyezők zárványokba, kiválásokba való rendeződésével is elérhető keményedés. A kiválások akadályozzák a diszlokációk mozgását, az egymáshoz közel lévő zárványok között a diszlokációk kihajlása ugyanúgy megnehezedik, mint a Frank-Read források működése a nanoszemcsékben.

### **2.2.3. Szívósság, kopásállóság**

Egy bevonatnak gyakran nem csak keménynek kell lennie, hanem megfelelő kopásállósággal is kell rendelkeznie. A kopásállóságot sokszor azonosítják a keménységgel, ez az azonosítás azonban a rideg, törékeny bevonatok esetében nem helytálló. Ha a bevonatnak ellent kell állnia az ütésszerű és ismétlődő vagy előjelváltó terheléseknek is, és az azok hatására létrejövő deformációhoz adaptálódnia kell, akkor az erre való képességet a keménység/rugalmassági modulusz ( $H/E$ ) aránnyal lehet jellemezni. Ha a  $H/E$  arány 0,1 körülnek adódik, akkor a vizsgált anyag a megfelelő keménység mellett jó kopásállóságot is biztosít<sup>34,35</sup>.

## 2.3. Fém-fém kompozitok

Ha a vékonyréteget fémes fázisok alkotják, akkor fém-fém kompozitokról beszélünk. Az ilyen típusú rétegeket az alkalmazások során gyakran védő bevonatként alkalmazzák: nagy igénybevételnek kitett felületeket kell megvédeniük a külső hatásoktól és a használat során fellépő kopástól. Emellett még sok esetben elvárás, hogy a felületnek olyan egyéb tulajdonságokat is kölcsönözzenek, amelyekkel az eredetileg nem rendelkezett.

A kerámia alapú (pl. TiN és rokonai) bevonatok igen nagy keménységgel rendelkezhetnek, s jól megfelelnek a merev (deformálhatatlan) és kemény hordozók (pl. forgácsolószerszámok) bevonataként<sup>36,37,38</sup>. Azonban a viszonylag puha és deformálódó (pl. könnyűfém, műanyag, kompozit) hordozókon sokszor nem alkalmazhatóak: rideg viselkedésük és túl nagy keménységük következtében könnyen leválnak a hordozóról az igénybevétel során. Ezen kívül, sok esetben nem tudnak a funkcionális bevonatokkal szemben támasztott igényeknek sem megfelelni. Például vezető rétegeknek, tribológiai bevonatoknak, mágneses adathordozó rétegeknek, dekoratív és/vagy öntisztuló védő bevonatoknak nem mindig felelnek meg. Ezért széleskörűen folynak kutatások, amelyek vizsgálják, hogyan lehet előállítani olyan szerkezeteket, amelyek a kerámia alapú bevonatok hibáit nem mutatják, de teljesítik a mechanikai igénybevételek követelményeit.

A fém-fém nanokompozit szerkezetek megfelelhetnek a funkcionális bevonatokkal szemben támasztott igényeknek; megfelelő kopásálló tulajdonsággal is rendelkezhetnek és puha, deformálódó hordozókon is alkalmazhatóak. Különösen olyan alkalmazásokban, ahol nem csak súrlódás lép fel, mint igénybevétel, hanem ütés, kopás, erózió és fáradás is, a megfelelően kemény, de deformálható fém bevonatok felülmúlhatják a merev és rideg kerámia bevonatokat<sup>34,35</sup>.

Kihívás azonban a fém-fém rétegeknél a megfelelő keménység elérése. Olyan rétegszerkezeteket kell előállítani, amelyek a komponenseiknél jobban megfelelnek a mechanikai igénybevételek követelményeinek: elegendően kemények, ugyanakkor megtartják deformálhatóságukat, és ezáltal ellenállóvá válnak a mechanikai károsodásokkal szemben. Mindezt a kétfázisú rendszerekben megvalósítható mikro- és hibaszerkezet megfelelő alakításával kell elérni<sup>39,40,41</sup>.

A fém-fém vékonyréteg kompozitok előállításának egyik feltétele, hogy a komponensek egymásban jelentősen ne oldódjanak, a fázisok szétváljanak. Ez akkor teljesülhet, ha a fázisdiagram megfelelő szélességű szétválási tartományt tartalmaz.

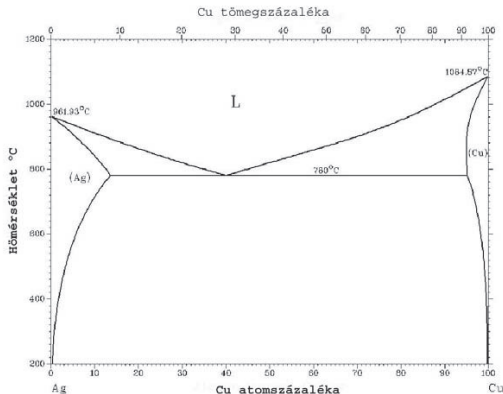
Egy, az irodalomban található példa a fém-fém nanokompozitokra a Cr-Cu bevonat<sup>42,43</sup>, amelynél a két komponens egymásban való alacsony oldékonysága biztosítja a fázisok szétválását és kisszemcsés kompozit réteg kialakulását. A Cr-Cu bevonatokat megfelelő szerkezetük és elegendően nagy keménységük alkalmazhatóvá teheti pl. a Cu vagy ötvözetek oxidációval szembeni védőbevonataként rakéták kifúvócsöveiben, ahol a bevonat hővezető képessége is igen fontos követelmény<sup>44</sup>. Egy másik példa a fém-fém nanokompozitokra a Mo-Cu és a Mo-Cu(N) rendszer<sup>45</sup>, amelynek szerkezete az előállítás paramétereivel jól szabályozható és az így elérhető keménység/szívósság arányok ígéretesek pl. a tribológiai alkalmazások szempontjából.

Hasonlóan széles szétválási tartománnyal rendelkezik a dolgozat fő anyagát adó Cu-Ag, ill. az Al-Sn rendszer is. Ezeknek a rendszereknek az irodalomban feltárt tulajdonságait a következő fejezetekben foglalom össze.

## 2.4. Cu-Ag vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai

A Cu-Ag kétfázisú rendszer több olyan tulajdonsággal rendelkezik, amelyek következtében alkalmas alapvető jelenségek modellezésére mind számítógépes, mind pedig kísérleti módszerek segítségével. Emellett az alkalmazás szempontjából is érdekes: mindenekelőtt egyes elektronikai rendszerekben kontaktus és összekötő vezetékeként alkalmazzák<sup>46,47,48</sup>.

A rézatomok átmérője a kristályrácsban 0,256 nm, míg az ezüstatomok 0,289 nm-esek, ami a kétféle atom között 13 % méretbeli eltérést jelent. Mivel a két elem azonos szimmetriájú kristályráccsal rendelkezik, a Hume-Rothery szabály alapján - amely empirikus megfontolások alapján megadja annak a feltételét, hogy két elem szilárd oldatot hozhasson létre - a réz és az ezüst akár korlátlanul is oldódhatna egymásban. Ennek ellenére a két elem egyensúlyban csak korlátozott szilárd oldatot hoz létre.



2.11. ábra. A Cu-Ag egyensúlyi fázisdiagram<sup>49</sup>.

A rendszerre jellemző, tipikus eutektikus fázisdiagramról (2.11. ábra) leolvashatjuk, hogy egyensúly megvalósulása esetén az ezüst maximális oldékonysága a rézben 5-6 at%, míg a réz oldékonysága az ezüstben mintegy 12-13 at%. Az irodalomban találhatóak azonban ettől eltérő, nagyjából egyforma, 7-8 at% egyensúlyi oldékonyságot megadó munkák is<sup>50</sup>. A fázisdiagramon az is látható, hogy a két egyensúlyban levő szilárd oldat között egy széles, pozitív keveredési hővel (3 kJ/mol<sup>50</sup>) rendelkező szétválási tartomány (miscibility gap) található<sup>51</sup>. Emellett a fázisdiagramnak kitüntetett pontja az eutektikus pont, amelynél három fázis kerül egymással egyensúlyba. A hármas pontnak megfelelő összetételű olvadék (~60 at% Ag) az eutektikus pont (780°C) alá hűlve az ún. eutektikus folyamat keretében két szilárd fázis heterogén elegyév, eutektikumá dermed. A hőmérséklet további csökkentésével az így létrejött egyensúlyi szilárd oldatok koncentrációja csökken és szobahőmérsékleten a majdnem tiszta réz és ezüst lesznek egyensúlyban egymással (0,1 at% alatti beoldódással).

A fázisdiagram a termodinamikai egyensúly megvalósulása esetén nyújt információt a lehetséges fázisokról. A vékonyrétegek előállítása azonban gyakran nem egyensúlyi feltételek mellett történik. Ilyenkor a kinetikai lehetőségek - előállítás által meghatározott - korlátai miatt gyakran keletkeznek nem egyensúlyi, metastabil fázisok. Ezek különböző kinetikai utakat követve több nem egyensúlyi szerkezeten keresztül juthatnak el a stabil egyensúlyi szerkezet közelébe.

A kétkomponensű vékonyrétegek előállításánál fontos paraméter a felületi mozgékonyosság. Ha nincs elegendő felületi mozgékonyosság, akkor nem tudnak létrejönni azok a szerkezeti és koncentrációbeli fluktuációk, amelyek során az új fázisok klaszterei elérhetik a kritikus méretet és stabil magokat hozhatnak létre. Így a megvalósuló mozgékonyosság mértékétől függően a 2.11. ábrának megfelelő egyensúlyi fázisdiagram esetén az egyensúlyi, két fázisú állapot mellett a következő szerkezetek alakulhatnak ki: amorf oldat, vagy kristályos, homogén szilárd oldat keletkezik, amely vagy spinodális szétválás útjára tér vagy magképződés útján válik szét, ill. közvetlenül túltelített szilárd oldatok alkotta kétfázisú szerkezet is létrejöhet.

A kritikus felületi mozgékonyosság jellemzésére a diffúziós hosszt használhatjuk. Ennek számítására<sup>52</sup> által megadott összefüggés:

$$X \approx a \sqrt{\frac{2\nu a}{r_D}} \exp\left(\frac{-Q_s}{2RT_s}\right) \quad (1)$$

ahol:  $\nu$  az atomok vibrációs frekvenciája,  $a$  az atomtávolság,  $r_D$  a növesztési sebesség,  $Q_s$  a felületi diffúzió aktivációs energiája,  $R$  a gázállandó és  $T_s$  a növesztés hőmérséklete.

A tanulmány kísérleti adatokra is támaszkodva meghatározza azokat a diffúziós hosszakat, amelyekre:

egyfázisú a rendszer (nincs fázisszétválás):  $X_1 \leq 1-2 \text{ nm}$

kétfázisú, metastabil a rendszer (részleges szétválás):  $2 \text{ nm} \leq X_2 \leq 100 \text{ nm}$

kétfázisú, egyensúlyi állapot jön létre:  $100 \text{ nm} \leq X_3$ .

A kapott értékeket arra az esetre tekinthetjük elfogadhatónak, ha csak a felületi folyamatok játszhatnak szerepet a réteg-kialakulás mechanizmusában.

A felületi mozgékonyosság képletében kísérletileg két paraméter ( $r_D$  és  $T_s$ ) változtatható, érdemes ennek függvényében vizsgálni az összefüggéseket: A növesztési sebesség meghatározza, hogy egy atom a betemetődés előtt mennyi ideig tud mozogni a felületen. Kiszámolható, hogy a növesztési sebességet a százszorosára növelve a diffúziós távolságok szobahőmérsékleten egy nagyságrenddel kisebbek lesznek, azaz jelentősen megnő a metastabil fázisok kialakulásának lehetősége. Alacsony növesztési hőmérsékletek és nagy növesztési sebességek esetén a diffúziós hossz ( $X$ ) nagyon kicsi lesz és a gőzfázisból a kevert állapotban kondenzálódó komponensek nem, vagy csak részlegesen tudnak szétválni. Az irodalomban erre láthatunk példát, amikor Cu és Ag hideg (cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten tartott) hordozóra történő együttes

kondenzációja során ( $X_1 \leq 1-2$  nm) homogén amorf oldatot hoztak létre<sup>53</sup> míg kicsit magasabb, de még mindig alacsony hőmérsékleten az egész koncentrációtartományban kristályos homogén szilárd oldatokat tudtak előállítani<sup>54,55</sup>.

Magasabb növesztési hőmérsékletek esetén, a réteg-kialakulás során a térfogati folyamatok is szerephez juthatnak, s ekkor a számításokat módosítani kell. Ez a módosítás akkor válik jelentőssé, ha a rendelkezésre álló idő alatt a tömbi diffúziós hossz összemérhetővé válik a felületi diffúziós hosszal. A tömbi diffúzió általában lassabban megy végbe. Azonban amíg a felületi folyamatokra mindössze annyi idő áll rendelkezésre, amíg a növesztés során a felületi atomok a betemetődés következtében elvesztik felületi mozgékonyaságukat és tömbi atommá válnak, addig a tömbi diffúzió végbemeneteléhez jóval hosszabb idő állhat rendelkezésre - akár az egész növesztési idő.

Az irodalomban a Cu-Ag rendszer esetén Saunders és munkatársai<sup>52</sup> a szilárd oldat szétválását a magképződés és növekedés mechanizmussal jellemzik szinte minden más dolgozattal<sup>56,57,58,59</sup> ellentétben, amelyek a spinodális szétválást tekintik a megvalósuló mechanizmusnak. A fenti kép alapján, ha a tömbi diffúziós hosszak a nm méretskálájába esnek, akkor a spinodális átalakulás a valószínű folyamat, amennyiben egyéb feltételek is fennállnak (megfelelő hajtóerő és összetétel, azonos rácsszerkezet). Ha azonban a tömbi diffúziós hosszak nagyobbak, akkor lehetséges a magképződés útján történő átalakulás, amelyhez több atom és nagyobb mértékű koncentráció-változások, azaz több és hosszabb távolságú atomi mozgás szükséges.

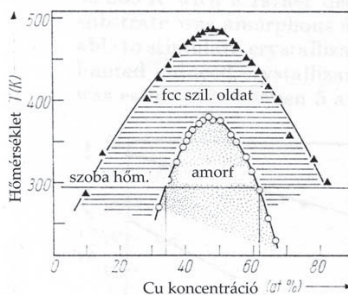
A következőkben a Cu-Ag rendszerben létrejövő metastabil szerkezeteknek a főbb ismert jellemzőit tekintem át az irodalom alapján.

#### 2.4.1. A Cu-Ag egyfázisú rendszer

A Cu-Ag ötvözetek esetében az amorf (folyadék) állapot befagyasztásához szükséges kritikus hűtési sebesség mintegy  $2 \times 10^7$  K/s körüli értéknek adódik<sup>53</sup>. Gőzfázisból történő kondenzációval elérhető ez a sebesség, többen is előállítottak ilyen módon amorf Cu-Ag ötvözeteket, majd vizsgálták ezek kristályosodásának feltételeit. Egyik ilyen korai kísérlet P. Pongratz és munkatársainak nevéhez<sup>53</sup> valamint Mader és munkatársainak nevéhez<sup>58</sup> fűződik. Mindkét munkában együttes párologtatással vittek fel reztet és ezüstöt a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletre hűtött hordozóra.

Elektrondiffrakciós mérésekkel igazolták, hogy amorf rétegeket tudtak előállítani széles (30-70 at% Cu) összetétel-tartományban. Az amorf rétegeket kissé megmelegítve az atomok mozgékonyasága megnőhet annyira, hogy azok az energetikailag kedvezőbb kristályos szerkezetbe át tudnak rendeződni, s így túltelített szilárd oldat jöhet létre, amelynek összetétele rendszerint megfelel az amorf oldat összetételének<sup>58</sup>. Az amorf Cu-Ag ötvözeteken végzett kristályosodási vizsgálatoknál a kristályosodási hőmérséklet mérhető rétegvastagság függést nem mutatott. Az átalakulások hőmérsékletének koncentrációfüggését Reda és munkatársai megmérték a teljes összetétel tartományban megmérték (2.12. ábra)<sup>53</sup>. Méréseik alapján a metastabil amorf és kristályos szilárd oldatok hőmérsékleti stabilitása 50 at% Ag tartalom közelében a legnagyobb. Ennél az összetételnél az amorf oldat maximum 380 K-ig, a homogén szilárd oldat pedig 480 K-ig stabil, és az amorf oldat kristályosodása révén az egész szétválási tartományban homogén szilárd oldat keletkezhet. A kristályosodási hőmérséklet gyakorlatilag lineárisan nő a növesztési sebesség növekedésével az 1-3 nm/s tartományban, de a növekedés nem jelentős, mindössze 6 K.

A hordozó hőmérsékletének hatása jelentősebb: 80 K és 160 K hordozó hőmérséklet között sikerült amorf rétegeket előállítani. A kristályosodási hőmérséklet a hordozó hőmérsékletével lineárisan csökken 380 K-ről 160 K-re. Ugyancsak csökken a fáziszetválás hőmérséklete 480 K-ről 350 K-re<sup>53</sup>.



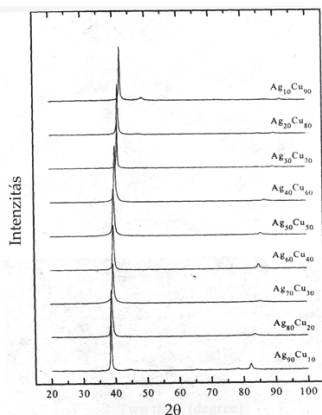
**2.12. ábra.** Az amorf Cu-Ag rétegek kristályosodásának (o) és a homogén szilárd oldat szétválásának (▲) hőmérséklete az összetétel függvényében ellenállásmérések és in-situ elektrondiffrakciós vizsgálatok alapján<sup>53</sup>.

Mader és munkatársai vizsgálatai alapján az amorf rétegek kristályosodása a klasszikus magképződés és növekedés mechanizmusával játszódik le<sup>58</sup>. Az amorf



rétegek elektronmikroszkópos vizsgálata kimutatta, hogy kristályos magként azonosítható világos foltok vannak az amorf gyűrűkkel készített sötétlátóterű felvételeken. A magok mérete 10 nm körüli, és kristályos hordozón növesztett rétegekben a számuk nagyobb, mint az amorf hordozón lévőkben. Ez megmagyarázhatja a kristályos hordozón növesztett rétegek alacsonyabb kristályosodási hőmérsékletét, amely különbség 10-15 K-re tehető<sup>53</sup>. Vékony Ag rétegen növesztett ötvözetrétegek az ellenállásmérések szerint még 190 K-en is kristályos fázis formájában alakulnak ki, a nominális összetételnek megfelelő homogén szilárd oldatot hozva létre. Ez alapján, a tiszta komponensen, mint fém hordozón lehetséges a homogén szilárd oldat növekedése és ennek jelentősége lesz a saját mérési eredményeim értékelése alapján felállított modell kialakításában. Mader és munkatársai ellenállásméréssel is megvizsgálták 35-65 at% Ag tartalmú amorf rétegek hőkezelés hatására történő kristályosodását<sup>58</sup>. Megállapították, hogy a rétegek 370 K környékén kristályosodtak homogén szilárd oldatot létrehozva<sup>60</sup>, ami jól egyezik a 2.12. ábrán látható eredménnyel. Ennek alapján megjegyezhetjük, hogy ebben a koncentrációtartományban a magképződés preferált fázisa az összetételnek megfelelő szilárd oldat.

A homogén szilárd oldatok jellemzőit az irodalomban több tanulmány is vizsgálta. Wagner és munkatársai röntgendiffrakciós mérésekkel és a diffrakciós képek modellszámításai segítségével megmutatták, hogy a homogén szilárd oldatokban a szemcseméret a nanokristályos tartományba esik, és igen kicsi, 1,6 nm-körüli érték is lehet<sup>61</sup>. Sheng és munkatársai<sup>54</sup> alacsony hordozóhőmérsékleten, porlasztással különböző összetételű homogén szilárd oldatok sorozatát állították elő. Röntgendiffrakciós mérésekkel megmutatták, hogy az így létrehozott egyfázisú túlteltett szilárd oldatok rácsparamétere a Vegard szabálynak megfelelően lineárisan változik az összetétellel (2.13. ábra). Ők viszont a Scherrer formulával számolva nagyobb, 20 nm-es szemcseméretet állapítottak meg. Mader és munkatársai mikroszkópos vizsgálataik alapján 100 nm szemcseméretéről számolnak be<sup>58</sup>. A szemcseméretre kapott különböző eredmények arra utalnak, hogy a kristályosodás mechanizmusa és a végső szerkezet morfológiája több paramétertől függhet, ezek tisztázása azonban ezekben a munkákban nem történt meg.



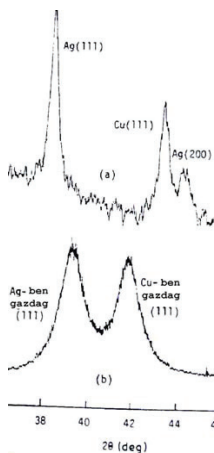
**2.13. ábra.** Különböző összetételű homogén szilárd oldatok sorozata a Cu-Ag rendszer egész összetétel-tartományában<sup>54</sup>. Az ábrán jól megfigyelhető a röntgen csúcsok összetétellel való eltolódása.

Az elektromos ellenállásméréseken alapuló kinetikai mérések<sup>62</sup> megmutatták, hogy az amorf Cu-Ag rétegek ellenállása 50-60  $\mu\Omega\text{cm}$ , a homogén szilárd oldatoké 45  $\mu\Omega\text{cm}$  körüli, míg a szétválás után a fajlagos ellenállás értéke 40  $\mu\Omega\text{cm}$  re esik le, de enyhén függ az összetételtől. A fenti adatok a 40-60 at% Cu összetétel tartományban érvényesek. Az ellenállásmérések segítségével meghatározták az amorf Cu-Ag rétegek diffúziós állandóját is, amelynek átlagos értéke  $\langle D \rangle = 8.7 \times 10^{-5} \exp \left( -\frac{0,85}{kT} \right) \text{ cm}^2/\text{s}$ -nek adódott<sup>62</sup>.

Ha az eddigi vizsgálatokban látott gőz fázis helyett folyadék fázisból szeretnénk vékonyréteget előállítani, az amorf állapot befagyasztásához szükséges  $2 \times 10^7 \text{ K/s}$  körüli hűtési sebesség lényegében nem érhető el. Üvegbe ágyazott vékony folyadék Cu+16 at% Ag szálak hűtésével (10-20  $\mu\text{m}$  átmérő)  $10^5 \text{ K/s}$  maximális sebességet értek el. Emellett a hűtési sebesség mellett a kristályos fázis kialakulásához szükséges rendeződési folyamatok már le tudtak zajlani, így nem amorf fázis jött létre. A komponensek szétválása azonban már nem volt lehetséges és a kristályos szerkezet homogén szilárd oldat formájában, az olvadékban meglévő állapot befagyasztásával jött létre. Egy másik kísérletben speciális kísérleti elrendezéssel sikerült  $10^6 \text{ K/s}$  sebességgel hűteni a folyadék fázist. Ebben az esetben is kristályos szerkezet jött létre: az egész Cu-Ag összetétel tartományban homogén szilárd oldatot tudtak így előállítani<sup>55,63</sup>.

### 2.4.2. Cu-Ag kétfázisú rendszerek

Saunders és Miodownik mérései szerint<sup>52</sup> a Cu-Ag rendszer 0,1 nm/s növesztési sebesség mellett az eutektikustól nem túl távoli összetételek esetén 200-250 K hordozóhőmérséklet környékén nem egyensúlyi beoldódást mutató kétfázisú vékonyréteg szerkezetet alkot. Az egyensúlyi (kétfázisú) szerkezet létrejöttéhez legalább 470 K (200 °C) hordozóhőmérsékletre van szükség. A nemegyensúlyi és az egyensúlyi szerkezetekről készült röntgendiffrakciós felvételek a 2.14. ábrán jól mutatják a különbséget a kétféle szerkezet között<sup>52</sup>. Az egyensúlyi szerkezetben a diffrakciós csúcsok helye megfelel a tömbi elemi cella méretnek és a Cu111 és Ag200 csúcsok jól elkülönülnek. A metastabil szerkezetek esetén azonban az Ag111 és Cu111 csúcsok elmozdulnak egymás irányában a nem egyensúlyi szilárd oldatok kialakulása következtében létrejövő rácsparaméter változások miatt (Vegard szabály). A Cu111 és Ag200 csúcsok kiszélesedése és szét nem válása pedig a szemcseméret csökkenést jelzi.



**2.14. ábra.** Egyensúlyi (a) és metastabil (b) Cu+43 at% Ag ötvözetek röntgendiffrakciós képe az {111} reflexiók környezetében<sup>52</sup>.

Az irodalomban több munka is foglalkozik a Cu-Ag rendszerekben előállítható kétfázisú metastabil szerkezetek vizsgálatával. Gohil és munkatársai, a már korábban is idézett munkájukban<sup>60</sup>, 25-38 at% Ag tartalom mellett a porlasztás paramétereit változtatva, kétfázisú rétegeket is előállítottak. A rétegekben röntgendiffrakcióval mért rácsparaméterek szignifikánsan különböztek a tiszta Cu és Ag tömbi értékeitől

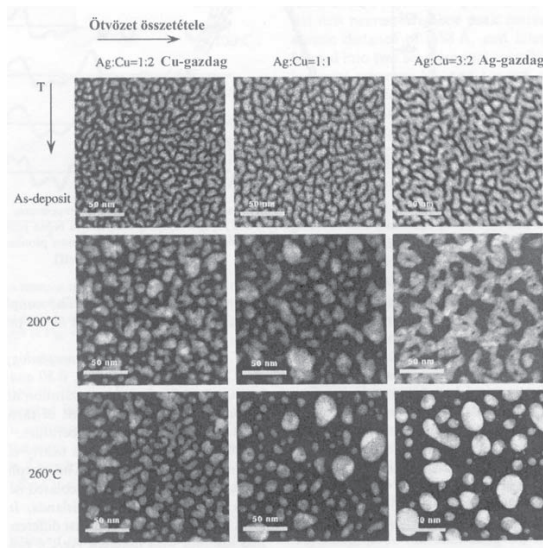
(amelyek:  $d_{\text{Ag}}=0,409$  nm, ill.  $d_{\text{Cu}}=0,362$  nm). Általában mindkét fázisra 8-13 at% oldott komponens jelenlétét mutatták ki (a Vegard szabály alapján számolva), s 3-6 nm szemcseméretet határoztak meg. Ez a méret nem függött a növesztési hőmérséklettől a szobahőmérséklet alatti tartományban. Ugyancsak nem függött az előállítási hőmérséklettől az egyes szilárd oldat fázisok összetétele, mindkét fázisra 8-13 at% volt a beoldódás mértéke. Emellett, azokban a rétegekben, amelyek 30 at%-nál több ezüstöt tartalmaztak az fcc Cu ill. Ag fázisok mellett 4H hexagonális szilárd oldat, ill. fcc Cu - 25 at% Ag szilárd oldat fázis keletkezését is megfigyelték. Fontos megjegyezni, hogy a 25 at% Ag szilárd oldat összetétel, amennyiben preferáltan jelenik meg, úgy előrevetíti az  $A_3B$  típusú rendezett fcc fázisok megjelenésének lehetőségét a Cu-Ag rendszerben, amely megfigyelés a dolgozatban közölt saját eredményeimhez jól illeszkedik.

Gohil és munkatársai nem javasolnak atomi modellt az általuk vizsgált rétegek kialakulásának megértésére<sup>60</sup>. Megállapítják, hogy az ötvözetképződés a porlasztás során a gáztérben végbemenő klaszterképződés eredménye lehet, míg a fázisok szétválása a felületen lehetséges atomi mozgások feltételeitől függ [<sup>52</sup>-vel egyetértésben], de nem magyarázzák a nagyon alacsony szemcseméreteket, és elektronmikroszkópos felvételekkel sem támasztja azokat alá. Az általuk bemutatott AFM képeken pedig a szemcseméret 20-30 nm körülnek értékelhető.

Dirks és munkatársai együtt párologtatott Cu-Ag rétegek tulajdonságait vizsgálták az összetétel függvényében<sup>64</sup>. Röntgendiffrakció segítségével megállapították, hogy a párologtatott rétegekben is mindkét komponens jelentős mértékben beoldja a másikat, a szilárd oldatok koncentrációját 10 at% körülnek adták meg.

Több más munka a hőkezelés hatását vizsgálta a Cu-Ag rendszerben. Mader és munkatársai<sup>58</sup> cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén 35-65 at% koncentrációtartományban Cu és Ag együtt párologtatásával egyfázisú amorf rétegeket készítettek, amelyeket azután hőkezelték. 300 °C (570 K) fölötti hőkezelés esetén a rétegekben kialakuló (szétváló) két fázist az egyensúlyi fázisdiagramnak megfelelő összetételűnek találták. A rétegekben a szemcseméret, a dolgozatban talált képek alapján 100-500 nm. Az egyfázisú homogén szilárd oldat szétválásának mechanizmusára a dolgozat a spinodális szétválás mechanizmusát javasolja<sup>58</sup>. Bár az elméleti megfontolások a diffúziós hosszakra itt is  $X=2-3$  nm közötti értéket adnak, maguk a szerzők is úgy vélik, hogy ez kevesebb a kísérletben megfigyelt értéknél<sup>58</sup>.

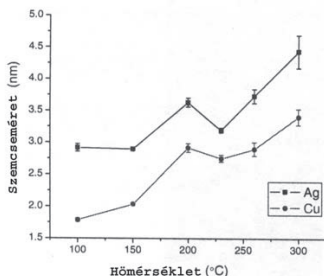
Chen és Zuo megmutatták<sup>50</sup>, hogy vékony Cu-Ag rétegekben a hőkezelés hatására a teljes szétválás 200 °C (470 K) körül megy végbe. Az általuk vizsgált rétegek olvadás nyomait is mutatják (2.15. ábra), ami arra utal, hogy a fázisszétválás a vékony rétegek megolvadása, majd újrakristályosodása során ment végbe. A legjelentősebb morfológiai változás az eutektikus összetételű rétegek szerkezetében látható.



**2.15. ábra.** Különböző összetételű Cu-Ag rétegek morfológiai változása 470 K- és 530 K-en történt hőkezelés után<sup>50</sup>. A szemcsék lekerekített alakja olvadásra utal.

A rétegek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján a hőkezelés során változó szemcseméretet is meghatározták (2.16. ábra). Az „as deposited” rétegek szemcsemérete 2-3 nm volt, amely a 570 K (300 °C)-en történt hőkezelés hatására a duplájára nőtt.

Szisztematikusan vizsgálták meg a hőkezelt Cu-Ag rétegek szerkezeti változásait Snyder és munkatársai TEM mérések segítségével<sup>65</sup>. Különböző összetételű, 20-30 nm vastag rétegeket állítottak elő lézerimpulzusokkal történő párologtatás segítségével NaCl egykristály hordozóra, majd a rétegeket hosszú ideig (3-24 óráig) 100 °C-on hőkezelték. Az eredetileg néhány nm körüli szemcseméretet mutató kristályos rétegekben a szilárd oldatok szétválását, minimális szemcseméret növekedést és pórusok kialakulását figyelték meg.



**2.16. ábra.** 2,8 nm vastagságú Cu-Ag (50-50 at%) rétegek szemcseméretének változása hőkezelés (300 °C és 15 perc) hatására<sup>30</sup>.

Chen és munkatársai kísérletéből<sup>50</sup> megállapítható, hogy a fázissztválás a réteg vastagságának növekedésével is végbemegy. A tanulmányban szobahőmérsékleten DC magnetron-porlasztással 2,8; 5,7 és 8,4 nm vastag  $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$  összetételű rétegeket állítottak elő. A vastagság növekedésével röntgendiffrakciós módszerrel a Cu111 és Ag111 reflexiók szétválását vizsgálták. Ebből a munkából egyértelműen következik, hogy a réteg vastagságának növekedésével a fázisok szétválhatnak. Azt is megállapították, hogy a réztöbbletes rétegekben a szétválás lassabb, mint az Ag többletesekben. Ez a jelenség is arra utal, hogy a magképződés során szilárd oldat szemcsék keletkeznek, amelyek szétválása a réteg növekedésével előrehalad. Másrészt azt is mutatja, hogy a rétegnövekedés során a tömbi diffúziós folyamatok is szerepet kaphatnak<sup>52</sup> a fázisszeparáció folyamatában. Ugyanakkor az itt kapott eredményeknek ellentmond Barber egyik eredménye<sup>66</sup>, ahol 20 és 1040 nm rétegvastagság között röntgendiffrakcióval vizsgálták a rétegek fázisösszetételét. Míg a legvékonyabb rétegek két- esetleg háromfázisúak voltak (Ag, Ag-Cu szilárd oldat és Cu) addig a vastagabb rétegekben már csak egy széles 111 csúcs volt detektálható, utalva arra, hogy a réteg egyfázisú és nagyon aprószemcsés. Ez a mérés azt jelezheti, hogy egy kezdeti szétválás után, ami a szerzők szerint a hordozón végbemenő gyors felületi diffúzió következménye -de értelmezhetnénk a folyadék típusú koaleszcencia hatásaként is- a többfázisú kezdeti réteg növekedése egy homogén szilárd oldat növekedésével folytatódik. Ezt a következtetést a szerzők ugyan nem vonták le, de saját tapasztalataink ismeretében ezt itt meg lehet tenni. A szerzők ugyanis továbbra is a kétfázisú nem egyensúlyi szilárd oldatok jelenlétével magyarázzák a röntgendiffrakció intenzitás-eloszlását, meglátásom szerint azonban ennek nincsen egyértelmű alapja.

A rétegek morfológiájára az irodalomban nagyon kevés mérés vonatkozik. A legtöbb diffrakciós vizsgálatban a kristálméretre kapott eredmények jól egyeznek egymással és a 370 K alatt előállított Cu-Ag rétegekben a 2-9 nm tartományba esnek<sup>50,57, 60,66,67</sup>. Kicsit magasabb előállítási hőmérsékleteken (porlasztott rétegekben) a szemcseméret nagyobb és 420 K előállítási hőmérsékletig lineárisan nő a hőmérséklettel a 100 nm-es méretig<sup>66</sup>. A szemcseméretre tett megállapításokon túlmenően például a szemcsealakra nem találtam eredményeket. AFM/STM mérések mutatnak felületi morfológiai adatokat, azt azonban Barber megmutatta, hogy ezek a mérési eredmények legfeljebb korrelálnak a szemcsemérettel, de nem azonosak vele (mintegy egy nagyságrenddel nagyobb méreteket szolgáltatnak)<sup>66</sup>. Ez adta a lehetőséget Barbernek, hogy az általam fellelt egyetlen fontos morfológiai következtetést megtegye<sup>66</sup>: a szobahőmérsékleten növesztett szerkezet morfológiáját olyannak találta, mintha 5 nm méretű krisztallitok rendeződnének oszlopokba, és az oszlopok átmérője 10-50 nm lenne. Az eredmény alátámasztására csak utalás szerepel TEM vizsgálatokra, felvételt nem közölnek.

Sheng és munkatársai végeztek HREM vizsgálatokat Cu-Ag (50-50 at%) összetételű, folyékony nitrogén hőmérsékletű hordozóra porlasztott rétegeken<sup>54</sup>. A rácsképek egyfázisú (és amorf) szerkezet jelenlétét mutatják, amiből az a számunkra fontos következtetés vonható le, hogy az elektronnyaláb nem okoz fázisátváltást ebben a rendszerben, és ugyancsak ez a helyzet a szobahőmérsékletre való melegítéssel is. Ebben a munkában 300 °C (570 K)-on láthatók a szétválás következményei. Hasonló HREM felvételt készítettek Weatherly és munkatársai, amelyen folyadékból gyorsított Cu+16 at% Ag összetételű 10 µm-nél vékonyabb szál szerkezetét mutatják be<sup>59</sup>. Ebben a mintában is mintegy 10 nm szemcseméretű homogén szilárd oldat szerkezetét látjuk. A szerkezetet homogén magképződés eredményének gondolják a szerzők.

#### *Mechanikai tulajdonságok*

A klasszikus eutektikus ötvözetekben az eutektikus összetételnél és annak közelében alacsony szemcseméretet lehet várni. Ennek megfelelően - a Hall-Petch szabály alapján - a keménység összetételtől való függését is az eutektikus összetétel környezetében várjuk, hogy maximumot mutasson. O'Neil adatai megerősítik ezt a várakozást, és mintegy 1,3 GPa keménységet közölnek az eutektikus összetételre, öntött minták esetében<sup>68</sup>, míg a tiszta komponensekből álló hőkezelt rétegek keménysége 0,2-0,7 GPa (Ag)<sup>69</sup> és 0,7-0,9 GPa (Cu)<sup>70</sup>. (Bár hőkezelés előtt a Cu rétegek keménysége a

3 GPa-t is elérheti<sup>70</sup>.) Az eredmények azt is mutatják, hogy hőkezeléssel az eutektikus összetételnél jelentkező maximum eltüntethető és a maradék keménység a mért maximumnak mindössze a fele. Megjegyzendő, hogy ez az érték a szétválási tartomány összetételeire, azaz a kétfázisú tartományra igaz, a szilárd oldatok tartományában a keménység a koncentráció csökkenésével csökken<sup>68</sup>.

Dirks és munkatársai különböző fém-fém vékonyrétegeken végeztek vizsgálatokat<sup>64</sup>. A keménység vizsgálata mellett egyéb mechanikai és elektromos méréseket is végeztek, többek között párologtatott Cu-Ag vékonyrétegeken. Méréseik alapján a Cu-Ag rétegekben a húzó irányú belső feszültségek mértéke a szétválási tartományban 0,4 és 0,8 GPa között változik. A belső feszültség görbe a szétválási tartomány szélein maximumot mutat, míg az eutektikus összetételnél széles minimuma van. A rétegek keménysége ugyanebben a tartományban 3 GPa körüli. A homogén szilárd oldat tartományokban mind a belső feszültség mind a keménység csökken, ez utóbbi 1 GPa alá. A tanulmány nem ad magyarázatot sem a belső feszültség, sem a keménység összetételfüggésére, mindössze megemlíti a növekedés során végbemenő térfogatváltozásokat (vakancia kondenzáció, összenövés, szemcsehatárok számának csökkenése) mint a húzó feszültség kialakulásának lehetséges okait. A keménység alakulásával kapcsolatban pedig ismert mechanizmusokra: a Hall-Petch szabályra és a szennyezők (oldott összetevők) által okozott keményedésre utal. A dolgozat nem közöl szerkezetvizsgálati eredményeket sem a tulajdonságokhoz, így csak következtetni lehet arra, hogy a szobahőmérsékleten előállított rétegek szerkezete megfelelhet a korábban ismertetetteknek<sup>60,57,54</sup>.

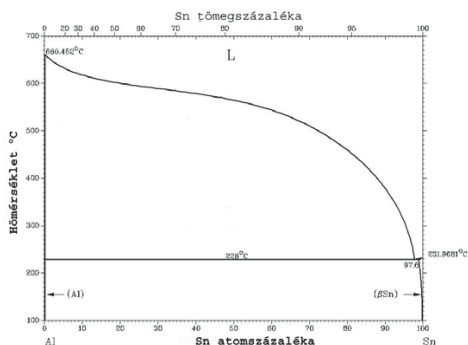
## 2.5. Al-Sn vékonyrétegek szerkezete és tulajdonságai

A dolgozat tárgyául szolgáló másik fém-fém rendszer, az Al-Sn rendszer tulajdonságai lehetővé teszik, hogy segítségével a rétegépülés során végbemenő felületi folyamatok, s ezáltal a kinetikai szegregáció szerepét és befolyásolásának lehetőségét vizsgáljuk a kétkomponensű rétegekben. Emellett az Al-Sn bevonatok a gyakorlati alkalmazás szempontjából is érdekesek. Csúszó csapágysűrűlőcsökkentő bevonataként használják őket<sup>71</sup>, valamint kutatások folynak alkalmazásukat illetően lítium cellák anódjaként is<sup>72</sup>.



Az Al-Sn rendszer a nem keveredő rendszerek közé tartozik, fázisdiagramja (2.17. ábra) eutektikus. Az eutektikus pont a tiszta Sn komponens közelében (98 at%) helyezkedik el,  $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, amely hőmérséklet az Sn olvadáspontjához áll nagyon közel. Kölcsönös oldékonyságról az Al-Sn rendszerben gyakorlatilag nem beszélhetünk.

Az Al-Sn vékonyrétegek viselkedését Eisenmenger-Sittner és munkatársai több munkában vizsgálták<sup>73,74,75,76,77,78,79,80</sup>, és eredményeik meghatározónak tekinthetők az Al-Sn vékonyrétegek kialakulását befolyásoló folyamatok leírását illetően. Az Al és Sn kinetikai szegregációját tanulmányozva 7-12 at% Sn tartalmú rétegeket növesztettek együttes és egymás utáni kondenzációval amorf (üveg) hordozóra 433 K (160  $^{\circ}\text{C}$ ) hordozóhőmérsékleten<sup>80</sup>. Vizsgálták, hogy a réteg növesztési módja hogyan befolyásolja a felületi folyamatok lezajlását a rendszerben.



2.17. ábra. A Al-Sn egyensúlyi fázisdiagram<sup>49</sup>.

Az Al felületén az Sn kondenzációja során egy nedvesítő réteg alakul ki és az Sn réteg a Stranski-Krastanov növekedési mód szerint növekszik. Ezt mind kísérletileg, mind számításokkal igazolták<sup>75,77</sup>. A magképződés sűrűsége széles hőmérsékleti tartományban Arrhenius típusú hőmérsékletfüggést mutat, amelyből az a következtetés vonható le, hogy az Sn magképződése az Al felületén az adatomok felületi diffúziója által kontrollált folyamat<sup>78</sup>. A kritikus magméret, az Sn Al felületen való kondenzációja esetén 6-13 atomnyi<sup>77</sup>.

A rendszerben jelen levő oxigén az Sn rendkívüli mozgékonyágát a tiszta Al felületén jelentősen lecsökkenti<sup>75</sup>. Az oxidált Al felületeken a nedvesítő réteg kialakulásához a felületről az összes oxigént el kellett távolítani<sup>75</sup>.

Együttes kondenzáció esetén az Sn magképződési sűrűsége ötszörösére nő az Al felületére történő kondenzációhoz (egymás utáni párologtatáshoz) képest. Ennek oka lehet a diffúziós hossz csökkenése és/vagy a kritikus magméret csökkenése<sup>80</sup>. A két effektus együttesen vezet a magképződési sűrűség növekedéséhez. Az adatok diffúziós hosszának csökkenését a kinetikai szegregáció (együttes kondenzáció) feltételei mellett számítások is igazolták<sup>81</sup>.

Az Al mátrix kioldása után elvégzett ellenállásmérések segítségével megállapították azt is, hogy az Sn zárványok hajlamosak az összenövésre, és a perkolációs korlátot 8 at% Sn tartalom esetében lépi át a szerkezet<sup>80</sup>. Ennek alapján az eutektikum olyan fém-fém kompozitnak tekinthető, amelyben 8 at% fölötti Sn tartalom esetében mindkét fázis egységes, összefüggő mátrixot alkot, és a klasszikus elképzelés az Al mátrixban elhelyezkedő Sn zárványokról csak a perkolációs összetétel alatti Sn koncentrációk mellett érvényes.

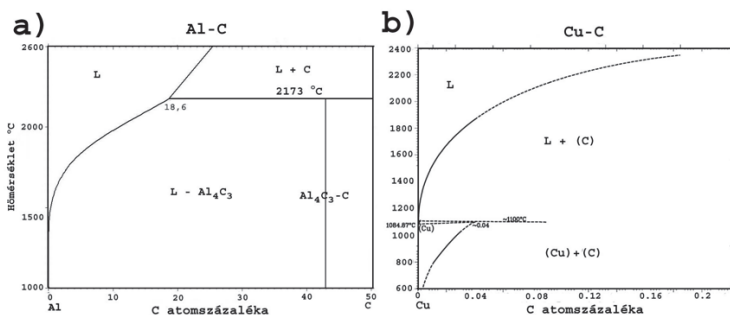
Bangert és munkatársai azt is megfigyelték, hogy az Sn adalékolás befolyásolja az Al kristályok növekedését. Az Al réteg szemcsemérete megnőtt és ún. lamellás kristálynövekedést is megfigyeltek. Megmutatták, hogy a lamellákat elválasztó zárványok Sn és O tartalmúak<sup>73,76</sup>. A megfigyelt lamellás növekedési mód mechanizmusának feltárása, s ezen keresztül a kinetikai szegregáció mechanizmusának mélyebb megértése volt az ezen a rendszeren végzett munkám közvetlen célkitűzése.

## 2.6. Fém (Cu, Al)-C kompozit rétegek

Ha a vékonyréteg egyik alkotója fémes fázis, a másik pedig szén, akkor fém-szén kompozit rétegről beszélhetünk. Az ilyen típusú rétegek kutatásait a felületek védelme mellett a funkcionális bevonatokkal szemben támasztott igényeknek való megfelelés motiválja. Az ezeken az anyagrendszereken végzett munkáknak egy jelentős részében a szén alapú rétegek súrlódás- és kopáscsökkentő tulajdonságát megőrizve próbálnak kellően stabil, kemény bevonatokat létrehozni. A karbidképző fémek (Al, Ti, Nb, Ta, W és Ni) esetében az előállított rétegek szerkezeti (hőmérsékleti) stabilitása meghaladja a szén (DLC, 520 K) bevonatokét<sup>82,83</sup>, keménységük (10-25 GPa)<sup>84,85</sup> összemérhető a nitrid alapú bevonatokéval (20-30 GPa), és a rétegek szívóssága, rugalmas deformálhatósága tekintetében pedig mindkét hagyományos rétegtípusnál jobbak<sup>86</sup>. A nem karbidképző elemek, mint pl. a Cu, Ag esetében más szempontok vezettek a szén

alapú nanokompozitok kutatásához. Ezek a fém bevonatok helyettesítésére, elektromos vezető és antibakteriális hatásai miatt kerültek az érdeklődés előterébe.

Az általam vizsgált Al-C és Cu-C rendszerek fázisdiagramjai a 2.18. ábrán láthatók<sup>49</sup>.



2.18. ábra. Az Al-C (a) és a Cu-C (b) rendszerek egyensúlyi fázisdiagramja<sup>49</sup>.

Mindkét fém olvadáspontja messze a grafit olvadáspontja alatt van és a komponensek egyik rendszerben sem oldódnak egymásban. A szétválási tartomány mindkét rendszerben nagyon széles, a Cu-C rendszer esetében lényegében az egész koncentráció-tartományra kiterjed. A két rendszer közötti legjelentősebb különbség abban áll, hogy míg a Cu nem képez vegyületet a szénnel, addig az Al karbidképző. Az egyensúlyi Al-karbid (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) fázis olvadáspontja ~2200 °C körül van és az egyensúlyi fázisdiagram alapján csak a sztöchiometria által adott összetételben létezik. Az Al-karbid sem az alumíniumot, sem a szenet nem oldja és viszont (2.18a ábra). A mindkét rendszerben megjelenő, szétválást segítő jelentős hajtóerő különleges szerkezetek keletkezéséhez vezethet, pl. az együttes párologtatással előállított rétegekben a két komponensnek megfelelő fázisok rétegesen szétválhatnak, önszerveződő multiréteg-szerkezetek jöhetnek létre<sup>87</sup>.

#### *Al-C vékonyrétegek*

Az irodalomban kevés adat található az Al-C vékonyréteg rendszerekről. A fellelhető dolgozatok főként a Al-C rétegek fizikai tulajdonságaival és kisebb mértékben a szerkezetével foglalkoznak. A fellelhető szerkezeti információk pedig főként a C mátrix kötés viszonyaira vonatkoznak. A vizsgálatok Raman és AFM mérésekre korlátozódnak és megállapítják, hogy a fémtartalom növekedésével az sp<sup>2</sup> kötések

hányada a szén mátrixban általában nő a fém mentes gyémánt típusú rétegekhez viszonyítva, és ugyancsak nő a felületi durvaság. A mechanikai tulajdonságokat tekintve a fémtartalom növekedésével csökken a keménység és a rétegbe beépülő belső feszültségek mértéke<sup>88</sup>, emellett megnő a kopási sebesség<sup>89</sup>. Ugyancsak kimutatták, hogy csökken a rétegek felületi energiája az Al tartalom növekedésével<sup>90</sup>.

A hozzáférhető munkák elektronmikroszkópos szerkezetvizsgálati eredményeket a rétegek belső szerkezetéről nem közöltek. Dolgozatomban az Al-C rendszer szerkezetét és a komponensek szétválásának módját vizsgáltam TEM-es módszerekkel.

#### *Cu-C vékonyrétegek*

A Cu-C rendszer irodalma kiterjedtebb mint az Al-C rendszeré. Mind a növesztési hőmérsékletek mind a koncentrációk tekintetében lefedi a teljes technológiai skálát. A rétegek között találunk porlasztott és mikrohullámú plazma CVD-vel növesztett szénrétegeket. A Cu komponens porlasztása rendszerint egyenáramú üzemmódban történik. A rétegnövekedés során az együtt porlasztott komponensek szétválnak és a réteg szén mátrixból és beágyazott nm méretű fcc Cu szemcsékből áll. 16-96 at% Cu tartalom mellett a szerkezet megőrzi kétfázisú jellegét a teljes előállítási hőmérséklet tartományban (80-973 K)<sup>91</sup>. A kialakuló szén mátrix amorf szerkezetű, amely szerkezet a hőmérséklet növekedésével rendeződik és szobahőmérséklettől megjelennek a grafén szerű réteges szerkezet nyomai, amelyek 573 K fölötti előállítási hőmérséklettől kezdve uralkodóvá válnak a rendszerben. Mivel a grafén rétegek a Cu részecskék felületével koncentrikusan alakulnak ki, a szerzők a grafénesedést a Cu katalitikus hatásának tulajdonítják<sup>91</sup>. Lényegében hasonló szerkezetéről (amorf C mátrix és fcc Cu szemcsék) számol be több munka<sup>92,93,94,95</sup> is. Mivel ezekben a munkákban a szén metán<sup>92,93,95</sup> és acetilén<sup>94,95</sup> szétbontásával keletkezik, a szén mátrix jelentős mennyiségű H-t tartalmaz. Grafénes rendeződési folyamatokról a szerzők nem számolnak be, viszont Raman mérések segítségével kimutatták, hogy a mátrixban az  $sp^3$  típusú kötések száma megnő az  $sp^2$  típusú kötések rovására. A változást a nm méretű Cu szemcsék jelenlétének tulajdonítják<sup>95</sup>, amelyek 5-30 nm-esek, és méretük a széntartalom csökkenésével (80-20 at%) nő. A Cu szemcsék alakja függ a Cu mennyiségétől a rétegben és annak növekedésével a szemcsék alakja megnyúlik a növekedés irányában<sup>92,93,94</sup>.

A Cu-C rétegek növekedési mechanizmusának felderítésére és ebben a kinetikai szegregáció szerepének tisztázására végeztem részletes TEM-es vizsgálatokat a Franciaországban növesztett rétegeken.

### 3. KÍSÉRLETI ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

#### 3.1. A rétegek előállítása

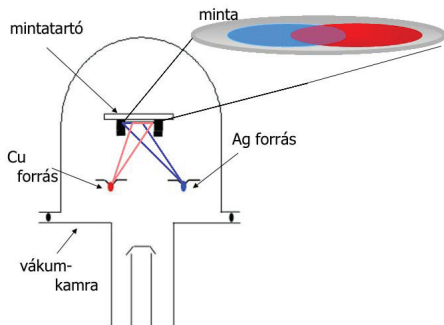
A vékonyrétegek egyik gyakori előállítási módja a gőzfázisból történő leválasztás. A módszer azon alapul, hogy a szilárd anyagok megfelelő hőmérsékletre hevítve elpárologtathatóak. Ha az így felmelegített anyagból keletkező gőzt hidegebb hordozóra csapatjuk le, akkor a hordozót egyenletesen beborító réteg jön létre. Az ilyen módon, gőzfázisból létrehozható anyagok szerkezete nagy változatosságot mutathat: a kísérleti paraméterek megválasztásától függően létrehozhatunk egyensúlyhoz közeli, de attól jelentősen eltérő szerkezeteket is.

Az általam vizsgált rétegek fizikai, ill. kémiai módszerekkel gőzfázisból történő leválasztással (angol terminológiával: PVD/CVD – physical/chemical vapor deposition módszerrel), különféle módon készültek. A Cu, Cu-Ag rétegeket vákuumpárologtatással az MFA-ban én készítettem. Az Al-C rétegek magnetronos porlasztással Bíró Domokos közreműködésével szintén az MFA-ban készültek, míg a Cu-C rétegeket mikrohullámú plazmakisüléssel támogatott porlasztással francia együttműködés keretén belül, a francia partner készítette, az Al-Sn rétegek pedig magnetron porlasztással Bécsben, együttműködésben készültek.

##### 3.1.1. Vákuumpárologtatás

A Cu, és Cu-Ag rétegeket egy Balzers típusú rendszerben készítettem (3.1. ábra). Ez a vákuumrendszer hagyományos rotációs- és turbomolekuláris szivattyúkkal működött, végvákuuma  $10^{-5}$  Pa körül volt. A rezet és az ezüstöt átfolyó árammal fűtött W szálról párologtattam. A hordozókat fűthető cső kályha tartotta, amely 10 cm-rel a párologtató források felett helyezkedett el. A kályha hőmérsékletét szobahőmérséklet és 450 °C között lehetett változtatni, amit Pt – PtRh termoelemmel mértem. Hordozóként (100) Si egykristályt, az (100) felületével párhuzamosan, frissen hasított NaCl egykristályt, ill. amorf hordozókat: amorf szénhártyát és szilícium-oxiddal fedett Si hordozót használtam. A réz és az ezüst párologtatási sebességének és a felvitt réteg

vastagságának mérésére két MIKI MSU-1841 típusú rezgőkvarcos berendezést alkalmaztam. A források és a kályha közé mozgatható takarólemez volt beépítve.



**3.1. ábra.** Balzers típusú párologtató vázlatos felépítése és a kombinatorikus minta készítésének megvalósítása.

#### *Kombinatorikus mintakészítés*

A Cu-Ag minták esetén a paramétertartomány gyors feltérképezéséhez, ill. a tulajdonságok összetétel-függésének vizsgálatához speciális, kombinatorikus mintákat is készítettem. A módszer lényege, hogy a készülő mintában bizonyos kiválasztott paraméterek egy gradiens mentén szisztematikusan változtak, míg a többi paraméter a minta egészen állandó volt. Így egy mintán belül egy szélesebb paramétertartományt fel lehetett térképezni, s kiválasztani az érdekesnek tűnő részeket, majd az erre jellemző paraméterekkel hagyományos, nagyméretű mintát készíteni a részletesebb vizsgálatokhoz. A módszer jól alkalmazható olyan mintasorozatoknál, ahol az előállítási paraméterek zöme azonos, s így nem kell külön-külön kísérletekben előállítani a sorozat minden egyes darabját, hanem idő és költség takarítható meg.

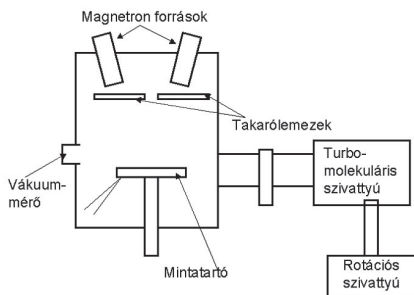
A kombinatorikus minták elkészítéséhez szenezett mikrostélyt<sup>96</sup>, ill. 3 mm átmérőjű, oxiddal borított Si korongot használtam hordozónak. (A mikrostély használata még inkább felgyorsította a vizsgálatokat, hiszen így az elkészült minta közvetlenül behelyezhető volt az elektronmikroszkópba.) A módszer megvalósításához a Balzers párologtató rendszer mintatartójába egy speciális lemez került, amely segítségével egy furaton keresztül kissé ferdén párologtatva a rezet, ill. az ezüstöt a hordozóra, árnyéktereket hoztam létre (3.1. ábra). Ezáltal a mintán belül a vastagságnak, összetételnek és a párologtatási sebességnek együttes gradiense állt elő. Mivel főként az

összetétel hatását szerettem volna vizsgálni, ezért a vastagság és a párologtatási sebesség hatásának csökkentésére a két alkotó (Cu, Ag) párologtatási sebességeinek összegét igyekeztem közel állandó értéken tartani, így a mintán belül csak az összetétel változott jelentős mértékben. Ezáltal széles összetétel-tartományban vizsgálhattam az ezüst hatását a polikristályos réz szerkezetére.

A módszer alkalmas volt arra is, hogy a szerkezeti gradiens vizsgálata mellett a fizikai tulajdonságok gradienseit is vizsgálni tudjam. Si korongra készített mintán nanokeménység-mérést és EDS analízist is végeztem. Ezáltal a szerkezet, összetétel, és a fizikai tulajdonságok közötti kapcsolatkeresés lehetővé vált.

### 3.1.2. Magnetronos porlasztás

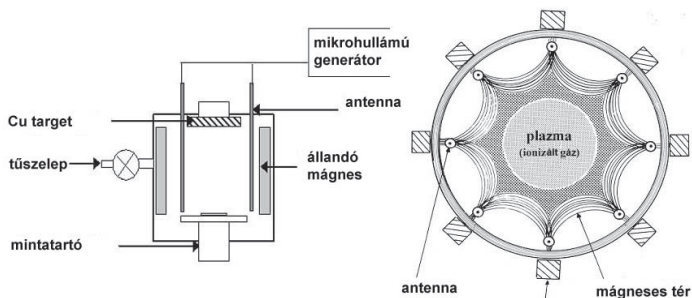
Az Al-C rétegek magnetronos porlasztással készültek. A használt berendezés egy turbomolekuláris szivattyúval szívott ultravákuum rendszer (3.2. ábra), melynek végvákuuma  $10^{-5}$  Pa volt, ami az Ar porlasztógáz beeresztése után 0,2 Pa-ra változott. A rétegek felviteléhez két független magnetron forrást használtunk: (AJA international modell 320-UA-MN) alumínium és szén targetet. A targetek 99,999% tisztaságúak voltak. Ar atmoszférában a plazmát egyenáramú üzemmódban működő magnetronokkal hoztuk létre (Advanced Energy Industries, inc. Model MDX-1K). A hordozók 120 mm-re helyezkedtek el a targetektől és nem alkalmaztunk előfeszítést. A rétegeket oxidallal borított Si szeletekre, ill. 5 nm vastag amorf szénhárttyával borított, levegőn hasított NaCl egykristályokra növesztettük. A kondenzációs sebességeket rezgőkvarcos vastagságmérővel mértük.



3.2. ábra. A magnetronos porlasztáshoz használt berendezés vázlatos elrendezése.

### 3.1.3. Mikrohullámú plazmakisüléssel támogatott magnetronos porlasztás

A Cu-C rétegeket mikrohullámú plazmakisüléssel támogatott magnetronos porlasztással állítottuk elő, amely egy olyan hibrid technika, amelyben a mintát alkotó két komponenst különböző módszerekkel választottuk le. A réz komponens hagyományos egyenáramú magnetron porlasztással került a hordozóra, míg a szén komponenst elektron ciklotron rezonanciával gerjesztett, mikrohullámú plazmával támogatott CVD módszerrel hoztuk létre (3.3. ábra). Ez utóbbi azt jelentette, hogy a porlasztótérbe beengedett metán ill. acetilén gáz mikrohullámú bontásával keletkezett a szén, amely beépült a mintába. A 100 mm átmérőjű fém target előfeszítése -300 V volt, a teljes mikrohullámú teljesítményt pedig 400 W-on tartottuk. A növesztés során a vákuumkamrában a teljes nyomás 0,13 Pa volt, a porlasztáshoz használt argon-metán/acetilén keverék metán/acetilén tartalmát pedig a különböző rétegek növesztésekor 0 és 100 % között változtattuk. A targettól a hordozó 13 cm-re helyezkedett el. A hordozó (100) Si egykristály volt, amelyen előfeszítést nem alkalmaztunk.

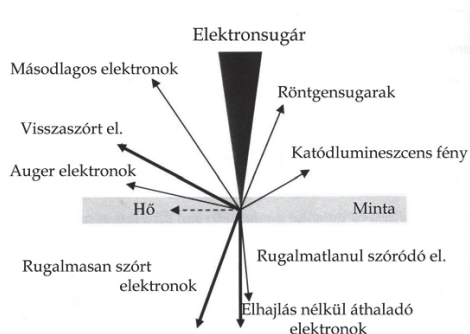


3.3. ábra. Mikrohullámú plazmakisüléssel támogatott porlasztó vázlatos felépítése.



## 3.2. Vizsgálati módszerek

A dolgozat témakörébe tartozó minták vizsgálatának meghatározó részét elektronsugaras módszerekkel végeztem. Az elektron többféle módon is kölcsönhat az anyaggal (3.4. ábra) különböző sugárzásokat hozva létre, amelyek alapján a vizsgálandó minta tulajdonságairól szerezhetünk információt. A rugalmas kölcsönhatásokban résztvevő elektronok segítségével elektrondiffrakció és elektronmikroszkópos leképezés valósítható meg (TEM), a rugalmatlan kölcsönhatások az analitikai alkalmazásokban (EDS, EELS) használhatóak fel, míg a másodlagos elektronok és a visszaszórt elektronok a pásztázó elektronmikroszkópiában (SEM) használhatók képalkotásra.



3.4. ábra. Elektronsugár-minta kölcsönhatás.

Az transzmissziós módon megvalósuló elektronsugaras vizsgálatok előnye, de egyben velejárója is a mérés lokalitása. A vizsgált terület mérete az 1-1000 nm tartományba esik. Ha a mintának ennél lényegesen nagyobb területről szerettem volna szerkezeti információt kapni, akkor erre a pásztázó elektronmikroszkópia volt alkalmas, ill. a fenti módszereket a röntgendiffrakció alkalmazásával egészítettem ki. A röntgendiffrakció és a pásztázó elektronmikroszkópia egészen a mm-es mérettartományig adnak átlagos információt a vizsgált szerkezetről és az egyes szerkezeti paraméterek mennyiségi meghatározására is pontosabb módszert nyújtanak.

A részletes szerkezetvizsgálatok mellett egyes rétegtípusok jellemzését a mechanikai tulajdonságok mérésével is kiegészítettem (nanoindentáció módszerével).

A fejezet további részében az általam alkalmazott konkrét vizsgálati módszerek főbb jellemzőit és a különböző anyagrendszerek vizsgálata szempontjából fontos tulajdonságait foglalom össze.

### **3.2.1. Elektronsugaras módszerek**

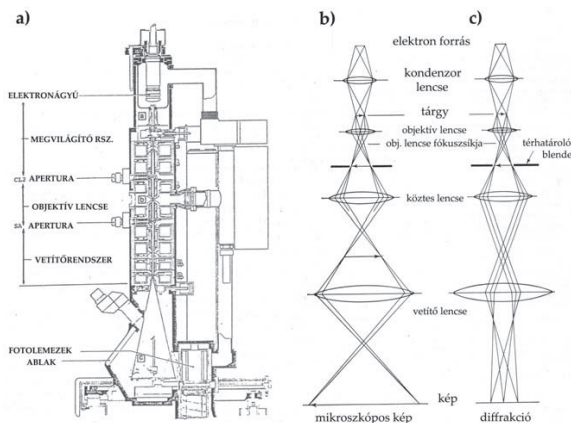
#### **3.2.1.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)**

Fő vizsgálati módszerem a transzmissziós elektronmikroszkópia volt, amely módszer a szerkezetkutatás egyik leghatékonyabb, sokoldalú eszköze. Atomi szintű megfigyeléseket lehetővé téve segíti a különböző anyagok szerkezetéről alkotott képünk kialakítását. A legkisebb távolság, amit két pont között szabad szemmel még észlelni tudunk 0,1-0,2 mm között van. Ez a távolság jelenti a szemünk felbontó képességét. Ennél finomabb részletekről csak mikroszkóp segítségével kaphatunk képet. Fénymikroszkóp esetén a maximális felbontást a látható fény hullámhossza határozza meg. Így egy jó fénymikroszkóp felbontása 300 nm körülnek adódik. Ebbe az elsőre kicsinek tűnő méretbe még így is 1000 atom fér bele. Ennél gyakran kisebb méretekben kell vizsgálnunk az anyag tulajdonságait meghatározó sokféle tényezőt. A nagyobb felbontásra való törekvés vezetett a transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) létrehozására. Louis de Broglie 1925-ben fedezte fel, hogy az elektron hullám természetű, mégpedig nagy energiájú ( $> 100$  kV) elektronok esetén a fénynél jóval kisebb hullámhosszal. Knoll és Ruska néhány évvel ezután már ki is fejlesztette az első elektronmikroszkópot. Az azóta eltelt évtizedekben a transzmissziós elektronmikroszkópia hatalmas fejlődésen ment át, és mint vizsgálati módszer széles körben elterjedt. A mai legjobb készülékek 0,1 nm alatti felbontással már atomi szintű vizsgálatokat tesznek lehetővé<sup>97</sup>.

Az általam vizsgált fémes többfázisú anyagoknál a mikroszkópos szerkezetvizsgálat a morfológia vizsgálatát, a hibaszerkezet, valamint az orientációs összefüggések megállapítását jelentette. A vizsgálatokhoz 200 keV-on működő CM-20 (pontfelbontása 0,3 nm) és a 300 keV-on működő JEOL-3010 (pontfelbontása 0,17 nm) elektronmikroszkópokat használtam.

### *Az elektronmikroszkóp felépítése*

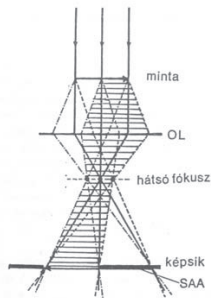
A transzmissziós elektronmikroszkóp felépítése és működési elve azonos a hagyományos optikai mikroszkópéval<sup>97,98</sup>. A leképezés azonban elektronokkal történik, amelyeket elektromágneses lencsék fókuszálnak. Koherens, jól definiált elektronsugár eléréséhez fontos elkerülni, hogy az elektronok haladásuk során a gázatomokkal ütközzenek és szétszóródjanak. Emiatt az elektronmikroszkóp egyben vákuumrendszer is, ahol az egyes részek különböző mértékű vákuum igényének megfelelően  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  Pa között változik a nyomás.



**3.5. ábra.** Az elektronmikroszkóp felépítése: elektronágyú vákuumtér, mintatér, megfigyelő és fotótér (a). A mikroszkópos (b) és diffrakciós leképezés (c) sugármenete.

A transzmissziós elektronmikroszkópot az optikai mikroszkóphoz hasonlóan négy főbb részre oszthatjuk: megvilágító rendszer, mintatartó, objektív lencse, vetítő rendszer (3.5a ábra). Az elektronok az elektronágyúból lépnek ki. Az elektronágyú egy háromelektrodos rendszer, amelyben az elektronforrás (katód) negatív nagyfeszültségre (100 - 400 kV) van kapcsolva az anódhoz képest. A nagyfeszültség stabilitása fontos jellemzője a készüléknek, ez biztosítja a sugárforrás monokromatikus jellegét. A harmadik elektróda, az ún. Wehnelt-henger az elektronforráshoz képest negatív feszültségen van, ezáltal fókuszálja (LaB<sub>6</sub> katód esetén 5-10  $\mu$ m tartományba) az elektronokat. Az így létrejövő fókuszpont ("crossover") tekinthető a megvilágító rendszer fényforrásának. Ezt képezi le a kondenzorrendszer a mintára. A leképezés

azonban nem közvetlen, mert a mintát megvilágító foltnak különböző nagyítások mellett is könnyen változtatható méretűnek kell lennie, miközben a nyaláb koherenciája megmarad. A megvilágító rendszer után található a mintatartó és az objektívlencse. Az objektívlencse hozza létre a mintáról az első nagyított képet, amelyet azután a vetítőrendszer többi lencséje nagyít tovább. Ezért az objektívlencse a mikroszkóp legfontosabb lencséje, felbontása meghatározza a képminőséget és a mikroszkóp végső felbontóképességét. Az objektívlencse által előállított képet a vetítőrendszer nagyítja tovább. A vetítőrendszer általában két blendéből és három további lencséből (diffrakciós lencse, közbülső lencse és projektív lencse) áll. A gondos előállítás ellenére az elektromágneses lencsék nem mentesek a lencsehibáktól (szférikus aberráció, asztigmatizmus, kromatikus aberráció). Ezek a hibák korlátozzák a mikroszkóp felbontóképességét. A mai elektronmikroszkópok által elérhető felbontás, a gyorsító feszültség függvényében általában 0,1 - 0,3 nm - de a legmodernebb készülékekkel már 0,1 nm alatti felbontás is elérhető.



**3.6. ábra.** Az objektív lencse (OL) képalkotása, a határolt területű diffrakció megvalósítása. Látható, hogy a minta különböző területein azonos szögben szóródó sugarakat az objektív lencse a fókuszsíkjaiban gyűjti össze. Csak az OL képsíkjaiban elhelyezkedő SAA (térhatároló) blende által kiválasztott területről érkező elektronok vesznek részt a leképezésben.

A transzmissziós elektronmikroszkópokban - attól függően, hogy az objektívlencse hátsó fókuszsíkját, vagy képsíkját képezzük le - két alapvető leképezési módot különböztethetünk meg: a diffrakciós, ill. a mikroszkópos leképezést. A két leképezési mód között a vetítőrendszer állításával lehet váltani, miközben az objektívlencse és a megvilágító rendszer beállításai változatlanok maradnak (3.5b és c ábra).

### *Diffrakciós üzemmód*

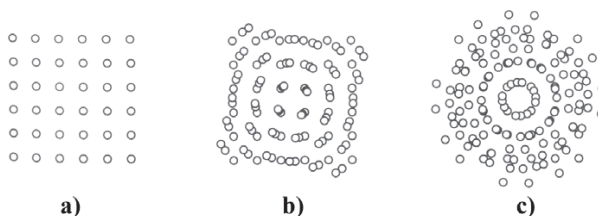
A minta által azonos irányba szórt elektronokat az objektív lencse a hátsó fókusz síkjában egy pontba gyűjti össze. Az így kapott intenzitás eloszlást diffrakciónak nevezzük (3.5c ábra). A diffrakció a mintának arról a területéről hordoz információt, amelyet az elektronsugárral megvilágítottunk. Ezt a területet az objektívlencse képsíkjaiban található a térhatároló blende alkalmazásával lehet korlátozni: a blendével kitakart területről érkező sugarak nem vesznek részt a leképezésben (3.6. ábra). A határolás legkisebb méretét a lencsehibák korlátozzák, ez a gyakorlatban 0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$  átmérőjű terület lehet.

### *Diffrakciós képek kiértékelése*

A diffrakciós kép a minta kristályos, vagy amorf jellegéről, az anyagra jellemző elemi cella szimmetriájáról, méretéről és a kristálynak az elektronsugárhoz viszonyított orientációs helyzetéről hordoz információt. A diffrakciós kép geometriáját egy absztrakt matematikai fogalom, a reciprokrács segítségével értelmezhetjük. A reciprokrács olyan a kristályhoz rendelt pontrács, amelynek minden pontja egy a kristályban található sikseregnek felel meg. A pontok úgy helyezkednek el a rácsban, hogy a kezdőponttól mért távolságuk  $1/d$ , ahol  $d$  az adott rácssík serege periódusa, és a pontból a kezdőpontba mutató irány merőleges a síkseregére. Az ilyen módon felépített pontrács egy adott síkmetszete megfelel az elektronmikroszkópban megfigyelhető diffrakciós kép geometriájának. Azt hogy melyik síkmetszetről van szó, a minta elektronsugárhoz viszonyított orientációja határozza meg.

A reciprokrács segítségével könnyebb eligazodnunk abban, hogy milyen módon változik meg a diffrakciós mintázat, ha a minta orientációja, textúrája vagy más szerkezeti tulajdonságai megváltoznak. Illetve, a diffrakciós mintázatnak az ideálishoz vett változásaiból a minta szerkezeti, ezen keresztül fizikai és más tulajdonságaira következtethetünk.

Ha a vizsgált területen több kristály található, akkor a létrejövő diffrakciós kép az egyes kristályok diffrakciójának szuperpozíciójaként képzelhető el (3.7. ábra), ami egyben a reciprokrács gömbhéjakká fajulását is jelenti. Így a rendezetlen polikristály diffrakciós képe koncentrikus gyűrűk serege lesz.



**3.7. ábra.** Egykristály diffrakciós kép (a), három egykristály szemcse diffrakciója (b), öt egykristály szemcse diffrakciója (c).

Ha a kristályok nem teljesen rendezetlenek, azaz a polikristályban egyes krisztallográfiai irányok korrelációt mutatnak, pl. a növekedés irányával, akkor textúráról beszélünk. Ez a tulajdonság is megjelenik a diffrakciós képben, aminek következtében nem teljes gyűrűket, hanem koncentrikus köríveket kapunk.

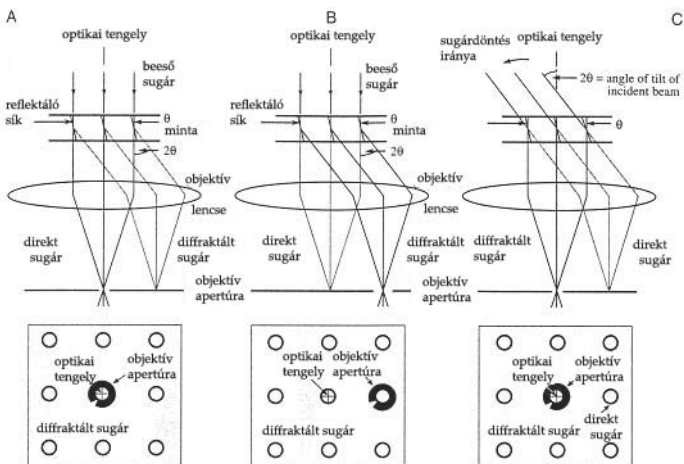
A dolgozatban a diffrakciós képek kvantitatív értékelésére a fenti elveken alapuló, az MFA Vékonyréteg-fizikai osztályán, dr. Lábár János által kifejlesztett ProcessDiffraction programot<sup>99</sup> használtam.

#### *Mikroszkópos üzemmód*

Az objektívlencse hátsó fókusz síkjában kialakuló diffrakciós mintázat egy világos központi foltból áll, amelyet a mintán egyenesen áthaladó elektronsugár hoz létre. Az ekörül elhelyezkedő diffrakciós képet a minta által különböző irányba szórt sugarak hozzák létre. A fókusz síkban elhelyezett objektív blende segítségével kiválaszthatjuk, hogy mely sugarak vegyenek részt a végső mikroszkópos kép kialakításában. Ha csak a központi nyalábot engedjük át, akkor a képalkotásban azok az elektronok vesznek részt, amelyek a mintán áthaladva nem térültek el. Az ilyen feltételekkel készített képet világos látóterű képnek nevezik. (3.8a ábra) Ha a képkészítéshez egy, vagy több szórt nyalábot választunk ki a blendével, akkor a képen ott kapunk fényes részeket, ahol a minta erősen szórta az elektronokat, az így készült képet ferde sötét látóterű képnek (3.8b ábra), ill. centrált sötét látóterű képnek nevezzük (3.8c ábra).

Amikor az elektronsugár a mintán való áthaladás során szóródik, a minta megváltoztathatja az áthaladó elektronhullám amplitúdóját és a fázisát is. Sok esetben mindkét változás egyszerre járul hozzá a kép kontrasztjának alakulásához, de attól függően, hogy milyen leképezési feltételekkel és milyen mintán dolgozunk, az egyik, vagy másik összetevő dominánsabban határozza meg a kialakuló kép jellemzőit. Ezért a

mikroszkópban keletkező kép értelmezéséhez az elektronsugár és a minta között létrejövő különböző kölcsönhatásokat is tudnunk kell értelmezni.



**3.8. ábra.** Sugármentek a világos látóterű (a) és sötét látóterű (b) centrált sötét látóterű (c) mikroszkópos üzemmódban<sup>97</sup>. Az alsó ábrák szemléltetik a leképezéshez választott sugarak gyakorlatban megvalósuló, blendék segítségével való kiválasztásának módját.

### *Amplitúdó kontraszt/Egysugaras leképezés*

Az elektronoknak a mintán való áthatolóképessége, szóródása függ a minta átlagrendszámától és vastagságától. Emiatt, ha a minta egyes részein a kémiai összetétel, vagy a vastagság különböző, a keletkező képen a különbségeknek megfelelő kontrasztváltozást fogunk látni. Kristályos minták esetén az egyes szemcsék különböző irányokba szórhatják az elektronsugarat. Ezeket a különböző irányba szórt sugarakat felhasználhatjuk (diffrakciós) kontraszt létrehozására, ha a már említett sötét, vagy világos látóterű képalkotásnak megfelelően különválasztjuk őket. Emellett a felhasznált minták a legtöbbször egyenetlen vastagságúak, gyakran görbültek lehetnek. Ezek a tulajdonságok is kontrasztváltozásokat hoznak létre a képen (vastagsági és görbületi kontúrok)<sup>100</sup>.

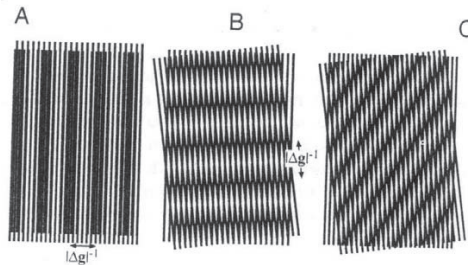
A minta atommagjainak potenciálterében a különböző irányokban és különböző helyeken rugalmasan szóródó elektronhullámok között fáziskülönbségek is fellépnek. Ha a képalkotáshoz ezek közül egynél több sugarat választunk, akkor a leképezésben részt vevő sugarak között interferencia lép fel, s a keletkező kép intenzitása periodikusan fog változni. A periódus nagyságát a szórási vektorok különbsége határozza meg, láthatóságát a mikroszkóp felbontóképessége korlátozza.

Fáziskontraszt kép több módon is létrejöhet. Moiré mintázatnak nevezett interferenciaképet kapunk egymás felett levő, egymástól kissé eltérő ráctávolságú atomsíkokon szóródó hullámok közötti interferencia esetén. Az így létrejövő intenzitások periódusa függ az atomsíkok egymáshoz viszonyított elhelyezkedésétől (3.9. ábra).

Ha a kétféle rács párhuzamosan helyezkedik el egymáshoz képest (3.9a ábra), akkor a létrejövő intenzitások  $d_m$  periódusú kontrasztot hoznak létre:

$$d_m = \frac{d_1}{1 - \frac{d_2}{d_1}} = \frac{d_1 d_2}{d_2 - d_1}$$

ahol  $d_1$ ,  $d_2$  a két rács periódusa.



**3.9. ábra.** Moiré mintázat egymással párhuzamos, periódusában különböző (a) és egymással kis szöget bezáró, azonos periódusú (b) és különböző periódusú és el is fordult (c) rácsok esetén. A két rács egymáshoz viszonyított elhelyezkedésétől függ a kialakuló intenzitás mintázat iránya és periódusa.

Ha pedig a kétféle rács valamilyen  $\beta$  szöget zár be egymással (3.9b ábra), akkor a megjelenő Moiré mintázat ráctávolsága  $d = d_1 = d_2$  esetén:

$$d_m = \frac{d}{\beta}$$



ill.  $d_1 \neq d_2$  és  $\beta \neq 0$  esetén:

$$d_m = \frac{d_1 d_2}{\sqrt{d_1^2 + d_2^2 - 2d_1 d_2 \cos \beta}}$$

Az elektron kis hullámhossza miatt azonban még kisebb léptékben is tud fázistolást szenvedni. Egy elemi cellán áthaladva más fázissal lép ki az elektronhullám, ha az atomokhoz közelebb, és más fázissal, ha azoktól távolabb halad el. Az így szóródó elektronnyalábok interferenciájával az elemi cella atomeloszlása is leképezhető. Ehhez azonban kellően vékony mintát kell készíteni és nagy feloldásra képes mikroszkópra van szükség.

### 3.2.1.2. Nagyfeloldású elektronmikroszkópia

Az atomi méretek nagyságrendjébe eső vizsgálatokhoz igen kis távolságokat kell tudnunk leképezni<sup>101</sup>. A kis távolságok nagy térbeli frekvenciáknak felelnek meg, s az ezek leképezéséhez szükséges sugarak a mintán való szóródás során nagyobb szögben térülnek el, az optikai tengelytől távolabb kerülnek. A leképező rendszer lencsési - a már korábban említett hibák miatt - ezeket a szórt sugarakat nem egy pontba gyűjtik össze, hanem a pont helyett egy foltot kapunk. Így bár az objektív lencse elegendő nagyítást tenne lehetővé, végül a képen a kis részletek nem biztos, hogy látszani fognak. A vizsgálati paraméterek jó megválasztásával azonban befolyásolni tudjuk a létrehozott képből nyerhető információt, a felbontás mértékét.

Ha a nagyfeloldású képalkotást le szeretnénk írni, akkor a leképező rendszer lencsehibái közül a objektívlencse hibái a legfontosabbak. Ezt a rajta áthaladó elektronhullám irányától függő  $\exp[-i\gamma(\alpha)]$  taggal vesszük figyelembe, ahol  $\alpha$  az elektron haladási iránya és az optikai tengely által bezárt szög. Ideális objektív lencse esetén a lencse hátsó fókuszisíkjában a lencsére érkező hullám Fourier transzformáltja ( $F$ ) jelenne meg. Az általunk leírt reális esetben azonban, ha  $F(x,y)$  a lencsére érkező hullám, akkor:

$$D(u,v) = F\{F(x,y)\} \exp[-i\gamma(\alpha)] \quad (2)$$

lesz a lencse hátsó fókuszisíkjában megjelenő eloszlás.  $\gamma(\alpha)$ -t felírhatjuk a mikroszkópra jellemző, ill. a vizsgálat során általunk változtatható paraméterek segítségével:

$$\gamma(\alpha) = \pi/(2\lambda) (C_s \alpha^4 + 2\Delta f \alpha^2)$$

ahol a  $C_s$  gömbi hiba állandója az objektív lencsére jellemző, általában fix paraméter,  $\alpha$  a szórt nyalábnak az optikai tengellyel bezárt szöge,  $\Delta f$  a defókusz.

A mikroszkópban vizsgálandó mintán áthaladó hullámfüggvényt, amely a mintáról a szerkezeti információt tartalmazza, mintafüggvénynek nevezzük és általánosan az alábbi formában írhatjuk fel:

$$F_t(x,y)=A(x,y) \exp (-i\Delta\phi(x,y))$$

ahol  $A(x,y)$  a hullám amplitúdója, a  $\phi(x,y)$  fázis megváltozásának mértéke pedig a minta tulajdonságaitól függ.

Válasszunk olyan feltételeket, hogy legyen  $A(x,y)=1$ , vagyis a minta csak az elektronnyaláb fázisát változtassa meg. Ezt a feltételt fázistárgy közelítésnek nevezzük és a gyakorlatban akkor valósul meg, ha nagyon vékony mintát vizsgálunk.

Ilyen feltételek mellett megmutatható, hogy az elektronhullám  $\phi(x,y)$  fázisának megváltozása csak a mintára jellemző  $U_t(x,y)$  vetített potenciáltól függ<sup>101</sup>, amelyet az elektronok a mintán való áthaladás közben érzékelnek. Ekkor:

$$\Delta\phi(x,y)=(\pi/\lambda E) U_t(x,y)$$

ahol  $\lambda$  az elektron hullámhossza,  $E$  a gyorsító feszültség,  $U_t(x,y)$  pedig a mintára jellemző vetített potenciál.

Ha a minta nagyon vékony (~5 nm-nél vékonyabb), akkor  $U_t(x,y) \ll 1$ , s így  $\Delta\phi(x,y) \ll 1$ , ezért a hullámfüggvény exponenciális tagját a következőképpen közelíthetjük:

$$F_t(x,y)=\exp(-i\Delta\phi)\approx 1-i(\pi/\lambda E) U_t(x,y)$$

Az így kapott hullámfüggvény lesz tehát a mintát elhagyó hullám, amely az objektív lencsébe belépve folytatja útját, majd a már korábban a (2) egyenletben leírtak alapján újabb fázistolást szenved és a fókusz síkban a következő eloszlást kapjuk:

$$D_t(u,v)= [\delta_{u,v}+i(\pi/\lambda E) u_t(u,v)] \exp[-i\gamma(\alpha)]$$

ahol:  $\delta_{u,v}$  deltafüggvény,

$u,v$  a koordináták a fókusz síkban (reciprokrácsban),

$u_t(u,v)=F[U_t(x,y)]$

$\gamma(\alpha)$  az  $\alpha$  irányban haladó hullám fázisváltozása az objektívlencsében.

A továbbhaladó elektronokat a lencse a képsíkban valós képpé formálja, amit matematikailag úgy írhatunk le, hogy a képsíkba érkező hullám a  $D_t(u,v)$  diffrakciós eloszlás Fourier transzformáltja lesz:

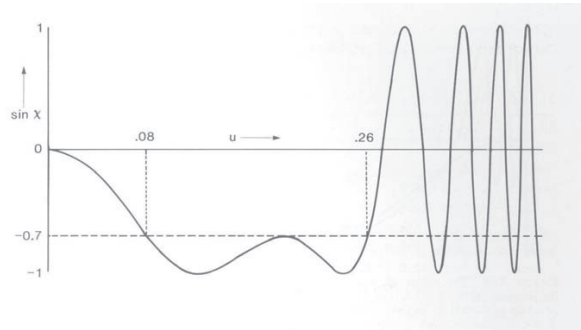
$$F_k(x,y)=F\{D_t(u,v)\}$$

$$F_k(x,y)= 1-(\pi/\lambda E) U_t(x,y)\sin\gamma+i(\pi/\lambda E) U_t(x,y)\cos\gamma$$

Ez alapján a képsíkban az intenzitás, amit a mikroszkópos képen végül megfigyelhetünk:

$$I_t(x,y) = |F_k(x,y)|^2 = 1 - 2(\pi/\lambda E) U_t(x,y) \sin\gamma(\alpha)$$

A képletben megjelenő  $\sin(\alpha)$  függvényt a mikroszkóp átviteli függvényének nevezzük és fontos szerepet játszik abban, hogy a vizsgált mintáról milyen részletességű információt tudunk nyerni.



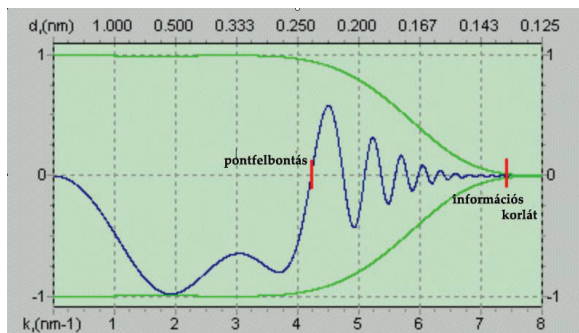
**3.10. ábra.** Az átviteli függvény a térbeli frekvenciák ( $u$ ) függvényében (adott  $C_s$  és  $\Delta f$ -nél). Az első nullpont határozza meg a mikroszkóp pontfelbontását.

Az intenzitásfüggvény  $\sin\gamma$  szerint oszcillációt mutat, maximális kontrasztot akkor kapunk, ha  $\sin\gamma = \pm 1$  (3.10. ábra). Ideális esetben az átviteli függvény ezzel a konstans értékkel lenne egyenlő a szórási szög növekedésétől függetlenül. A valóságban azonban csak annyit várhatunk, hogy a függvény értéke minél szélesebb tartományban legyen nagy, itt ne váltson előjelet a kontraszt, hogy a kép értelmezése egyértelmű lehessen, és az első zérus pont az origótól minél távolabb essen. A függvény alakja ugyan bonyolult és sok paramétértől függ, de ezek nagy részét a mikroszkóp jellemzői meghatározzák, s a gyakorlati beállítások során főleg a fókusz megválasztásától függ a függvény alakjának alakulása. Az átviteli függvény optimumához tartozó defókusz-értéket Scherzer fókusznak nevezzük. Értéke:

$$-\Delta f_{\text{Sch}} = (C_s \alpha^4 - \lambda) / 2\alpha^2$$

A Scherzer fókusz beállításnál az átviteli függvény első nullpontja adja a mikroszkóp felbontó képességét. Eddig az átvitelig lehetséges a kép intuitív értelmezése, azaz a kontraszt eddig arányos  $U_t(x,y)$ -vel. Az ezen túl eső információtartományt azonban bonyolult számítógépes módszerekkel még lehetséges értékelni.

A kontrasztátviteli függvény a valóságban azonban eltér a 3.10. ábrán látható alaktól. A kromatikus aberráció és a nyaláb divergenciája miatt egy csillapító függvényt is figyelembe kell vennünk az átviteli függvény alakjában, ami miatt a nagy térbeli frekvenciák elvesznek, s a mikroszkóp a kisebb atomtávolságok leképezésére kevésbé lesz képes (3.11. ábra).



3.11. ábra. Az átviteli függvény a csillapítási tényező figyelembevételével.

A csillapító függvény zéruspontját nevezzük a mikroszkóp információs korlátjának, mivel ez az érték meghatározza a mikroszkóp által a mintáról átvihető legnagyobb térbeli frekvencia nagyságát (a legkisebb leképezhető periódust).

### 3.2.1.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

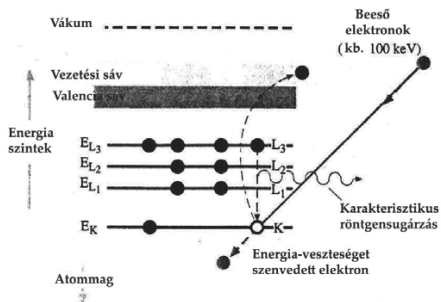
Az anyag - elektron kölcsönhatás során a mintából kilépő másodlagos és visszaszórt elektronokat a pásztázó elektronmikroszkópiában használjuk fel (3.4. ábra). A képalkotás során az elektronnyaláb pásztázza a minta felületét és vele szinkronban egy képernyőn az intenzitást (fényerőt) a minta adott pontjából kilépő másodlagos, vagy visszaszórt elektronáram nagyságával azonosnak választjuk. Az így előálló kép létrehozásában tehát optika nem játszik szerepet, nincs optikai leképezés. A módszer felbontása 1-2 nm lehet.

A dolgozatban a Cu-Ag rétegeket LEO 1540XB FEG típusú pásztázó elektronmikroszkóppal, dr. Tóth Attila segítségével vizsgáltam.

### 3.2.1.4. Analitikai módszerek

Az elektronsugár - minta kölcsönhatásakor a rugalmatlan szórás során fellépő jelenségek kiértékelése arra is lehetőséget ad, hogy az elektronmikroszkópban a vizsgált mintáról kémiai információt is gyűjtsünk. A rugalmatlan szórás során fellépő jelenségek közül az általam használt mikroszkópok a karakterisztikus röntgensugárzás és a nagyenergiás elektronok energiavesztésének mérésére voltak felszerelve.

A mintán áthaladó elektron a minta atomjainak elektronhéjával rugalmatlan kölcsönhatásba lépve az alsó, nagyenergiájú héjakat ionizálhatja. Ennek során a minta atomjainak belső héjáról elektront lökhet ki, amely esemény hatására veszít energiájából. A veszteségek mérésén alapuló analitikai módszert elektron-energia veszteség analízisnek nevezzük (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy). A belső héjon keletkező helyet egy külső héjon levő elektron betöltheti a két héj közti energiakülönbséget röntgenfoton formában kisugározva (3.12. ábra). A kisugárzott röntgen kvantumok intenzitásának mérése az energia függvényében a röntgensugaras miroanalízis alapja (EDS; energy dispersive X-ray-spectroscopy).



3.12. ábra. Az elektronsugár hatására fellépő ionizáló folyamat<sup>97</sup>.

#### EDS

Az elektronok által keltett karakterisztikus röntgensugárzást felhasználó analitikai módszer, az EDS a röntgenfotonokat energiadiszipatív röntgen detektorral gyűjti össze. Az EDS spektrum a detektorral felfogott fotonok számát mutatja azok energiájának függvényében. Mivel a röntgenfotonok energiája az atomi nívók energiakülönbségeinek felel meg, a spektrumban a diszkrét csúcsok ezeknek a szintkülönbségeknek megfelelő energiáknál jelennek meg. Az ilyen módon megvalósuló mérés elvileg a kémiai

kötésekre is hordoz információt, a gyakorlatban azonban az energiafelbontás, amit alkalmazni tudunk ehhez nem elegendő (kb. 100-150 eV pontosan tudunk mérni, míg a kémiai információ értékeléséhez eV-os pontosság kellene). A módszer előnye azonban, hogy jó lokális felbontás érhető el vele, s a mikroszkóp képi üzemmódjában választhatjuk ki az analizálni kívánt területet.

Az általam használt Ge detektorral felszerelt CM-20 elektronmikroszkóp esetében az analizálható terület (folt) mérete 20 nm - 100  $\mu$ m átmérő között volt változtatható. Vékony, 1-50 nm vastagságú minták esetében a nyaláb szétterülését a mintában jelentéktelennek tekintettük. A módszer érzékenysége  $10^{-16}$  g anyagnak felelt meg a besugárzott területben. A kvantitatív analízis pontossága koncentrációfüggő, de a fő komponensekre 1-2 % volt.

### *EELS*

Az EELS módszerrel a mintán átjutott elektronok energia-veszteségét mérjük meg egy mágneses szektor analízátor segítségével (Gatan Tridiem), amely rendelkezik azzal a speciális tulajdonsággal, hogy a minta egy pontjából kiinduló azonos energiájú elektronokat egy pontba gyűjti össze. Amennyiben a spektrométerrel átengedett elektronok energiáját (energiaveszteségét) változtatjuk, az adott energiaveszteséghez tartozó intenzitást mérve energiaveszteségi spektrumot kapunk. A spektrum energiafelbontása kb. 1 eV, és alkalmas kvalitatív és kvantitatív elemanalízis céljára, valamint a kitűnő energiafelbontás miatt kémiai információk szerzésére is.

Amennyiben a spektrométert adott energiavesztéggel rendelkező elektronok átengedésére hangoljuk, és a mikroszkópos képet elektronikusan mozgatjuk a spektrométer belépő ablaka fölött, akkor megkapjuk minden adott képponthez a kiválasztott energiaveszteségű elektronok intenzitását. Ha a kiválasztott energiaveszteség egy elemspecifikus veszteségnek felel meg, akkor a képen megjelenő intenzitás-eloszlás az adott elem térképszerű eloszlását mutatja. Az elemtérképezés felbontása az általam használt JEOL 3010 mikroszkópban, Gatan Tridiem spektrométerrel 1-2 nm körül volt. Ugyanakkora az a terület is amelyről spektrumot tudtam felvenni.

### 3.2.1.5. A mikroszkópos képek értelmezése

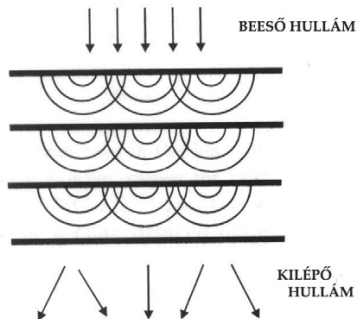
#### *Képfeldolgozás*

A mikroszkópos felvételek értelmezésének és nyomtathatóságának könnyítése érdekében a képeken gyakran kisebb-nagyobb módosításokat hajtunk végre. Leggyakrabban valamilyen részlet megfelelő kiemelése, könnyebben láthatóvá tétele a cél. Ilyen kisebb, a kép által hordozott információt alapvetően nem érintő változtatásokat a Photoshop program segítségével végeztem (pl. kontraszt növelése). Nagyobb mértékű képfeldolgozási feladatot jelentett a nagyfeloldású képek jel/zaj arányának javítására a Digital Micrograph program segítségével. Itt matematikai módszerekkel főleg Fourier szűrést hajtottam végre. Ennek részleteit az adott képeknél feltüntettem.

#### *Mikroszkópos képek szimulációja*

A gyakorlatban a nagyfeloldással vizsgálándó mintákat a legtöbbször nem tudjuk olyan vékonyra készíteni, hogy teljes mértékben megfeleljenek a gyenge fázistárgy követelményeinek. Ilyenkor többszörös szóródás léphet fel az elektronsugárnak a mintával való kölcsönhatásakor. Az ilyen feltételekkel létrehozott kép kontrasztja nem tekinthető arányosnak a vetített potenciállal. Ugyanez a probléma lép fel, ha olyan térbeli frekvenciákat szeretnénk leképezni, amelyek a mikroszkóp átviteli függvényén a feloldási határ és az információs korlát közé esnek. Ilyen esetekben nehezzé válik a mintáról készített felvételek intuitív értelmezése. A képek számítógéppel történő szimulációja azonban segíthet a kép értelmezésében, s ezzel a vizsgált minta szerkezetének jobb megértésében is.

A képszimulációs programok<sup>102</sup> használatához szükség van egy az anyag szerkezetéről feltételezett atomi modellre, amelyet vagy teljesen magunk építünk, vagy ismert anyagokra a program segítségével is létrehozhatunk. A szimuláció során a számítás úgy történik, hogy a feltételezett modell alapján felépülő mintát olyan vékony szeletekre vágjuk (a sugár irányára merőlegesen), amelyekre igaz a gyenge fázistárgy közelítés. Egy ilyen szeletre ezután a program kiszámolja a vetített rácspotenciált, és ennek mintafüggvényét. Az első szelet mintafüggvénye lesz a következő számára a beeső hullám, majd a második szeleten áthaladt hullám érkezik a harmadik szeletre, és így tovább (3.13. ábra).



**3.13. ábra.** A sokszeteles módszer szemléltetése.

A mintából végül kilépő hullámnál figyelembe vesszük az objektívlencse hatásait is: az objektívlencse által előidézett fázisváltozásokat ( $C_s$ ,  $\Delta f$ ), a nyalábdivergenciát, az objektívblende méretét és fókusz távolságát. Ezáltal megkapjuk a számított mikroszkópos képet.

A keletkező képet adott vastagságú mintára számoljuk, amelynek abszorpciója is figyelembe vehető. A mikroszkóp és a minta paramétereinek megfelelő megválasztásával, ill. ezeknek a kísérleti paraméterekhez való illesztésével elérhető, hogy a kísérleti és a számított képek megfelelő egyezést mutassanak, majd az egyezés pontosításához ezután, a szimulált kép változásait pl. a minta vastagságával és a  $\Delta f$  változtatásaival is végigkövethetjük. A számított és a kísérleti képek megfelelő egyezésének elérése esetén a szimulációhoz használt szerkezeti modellt megfeleltethetjük a minta valóságos szerkezetének.

Dolgozatomban a Cu-Ag rétegek nagyfeloldású képeinek értelmezéséhez két program állt rendelkezésemre. A rendezett szilárd oldatok felvételeinek értelmezéséhez a JEMS programot alkalmaztam, amelyet P. Stadelman fejlesztett<sup>102</sup>. A nagyobb és bonyolultabb szerkezeti modellt igénylő Cu-Ag bikristályok moiré és hibaszerkezetének modellezésére pedig az ELTE Geofizikai Tanszékén hozzáférhető CERIUS<sup>2</sup> programot használtam. Ez utóbbiban nyújtott segítségéért ezúton is köszönetet mondok Dódy István professzor úrnak, aki az általam felállított modellek alapján a szimulációkat lefuttatta.



### 3.2.1.6. Mintakészítés TEM vizsgálatokhoz

Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz a mintának elég vékonynak kell lennie ahhoz, hogy az általunk alkalmazott 200-300 keV energiájú elektronok veszteség nélkül áthaladhassanak rajta. Hagyományos TEM esetén ez a vastagság lehet ~100 nm, de nagyfeloldású leképezés esetén a minta vizsgálandó részének a vastagsága a 10-30 nm-t nem haladhatja meg. Ezen kívül a vizsgálandó mintának a mikroszkóp mintatartójába is behelyezhetőnek kell lennie, vagyis egy 3 mm átmérőjű, a pereménél néhány tized mm vastag korong alakú mintára van szükségünk.

Attól függően, hogy a vékonyréteget a hordozóra merőlegesen, vagy azzal párhuzamosan szeretnénk vizsgálni, megkülönböztethetünk laterális és keresztmetszeti mintakészítési módokat. Az alábbiakban az általam használt előkészítési módszereket ismertetem.

Laterális irányú vizsgálat esetén lehetséges a mikroszkópban rögtön vizsgálható, előkészítést nem igénylő mintát készíteni. Ilyenkor egy, a mikroszkóp mintatartójába behelyezhető vékony hordozóra növesztünk olyan vastagságú réteget, hogy ezek így együttesen az elektronsugár számára átlátszóak legyenek.

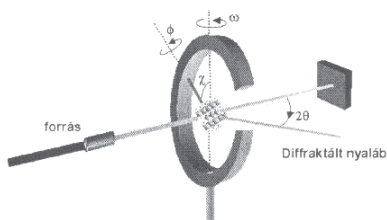
Vastagabb mintákat vékonyítással lehet vizsgálhatóvá tenni. A vékonyítás első lépése a minta előkészítése mechanikai csiszolással 50  $\mu\text{m}$  vastagságig, ezután pedig ionsugaras marással vékonyítjuk egészen lyukadásig. A keresztmetszeti mintakészítéshez az MFA-ban Dr. Barna Árpád és munkatársai által kifejlesztett módszert alkalmaztam<sup>103</sup>. Ennek során az ionsugaras vékonyításhoz a Dr. Barna Árpád által kifejlesztett ionágyúkat használtam, amelyek 0,3 keV-től 10 keV-ig gyorsított  $\text{Ar}^+$  ionsugárral porlasztják a minta felületét. Az ionsugár beesési szöge a minta normálisához képest 85° és 90° között volt.

A Cu-Ag minták ionsugaras vékonyításakor különösen óvatosan kellett eljárni. A metastabil szerkezetek hő hatására átalakulnak, így preparálás közben az átalakulást előidéző hőmérsékletet nem lehetett átlépni. Ennek a feltételnek a teljesülését vékonyított és nem vékonyított minták összehasonlításával ellenőriztem.

Egyes vastag rétegek felületi morfológiáját egylépéses szén-platina replika technikával is megvizsgáltam. Ez a módszer a platina árnyékolás következtében a felületi domborzatról ad kontrasztot<sup>98</sup>.

### 3.2.2. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós vizsgálatok során néhány tízed nm-es hullámhosszú röntgensugárral sugározzuk be a mintát. A beeső röntgensugár a kristályos anyag periodikusan elhelyezkedő atomjain szóródik, az elektronokhoz hasonlóan diffrakciós csúcsokat hozva létre a röntgendiffraktogrammon. A dolgozatban kétféle röntgendiffrakciós módszert alkalmaztam: A klasszikus ún.  $\theta$ - $2\theta$  módszerrel a mintában levő fázisokat és azok rácsállandóit határoztam meg. A minták textúrájának megjelenítésére pedig sztereografikus vetületre épülő pólusábrákat használtam. A mérési elrendezés geometriája a 3.14. ábrán látható. A szórt röntgensugár intenzitását a szórási szög ( $2\theta$ ) és a minta orientációja ( $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ ) függvényében vizsgáljuk. Az általam alkalmazott vizsgálatoknál:  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=0,154$  nm volt.

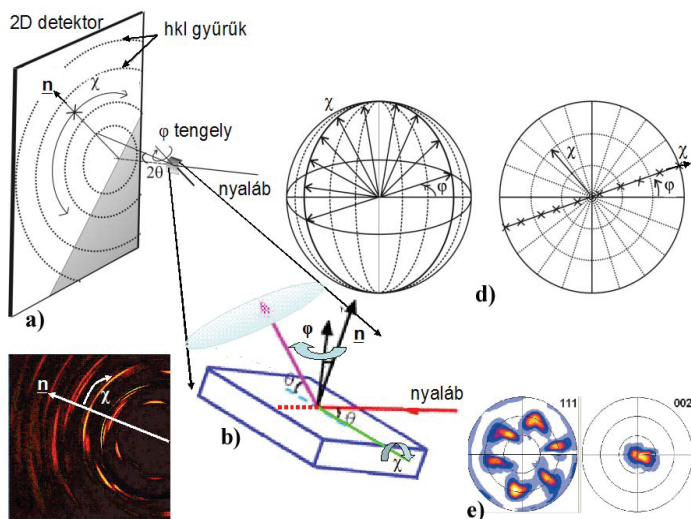


3.14. ábra. A röntgendiffrakciós mérés geometriája.

A  $\theta$ - $2\theta$  mérés során a polikristályos minta különböző szemcséiben a felülettel párhuzamos rácssíkokról érkező reflexiók intenzitását mérjük a szórási szög ( $2\theta$ ) és a minta speciális orientációja:  $\omega=0$ ,  $\chi$  és  $\phi = \text{const}$  függvényében. A detektor együtt fordul a mintával úgy, hogy a minta  $\theta$  szögű elfordulásakor a detektort  $2\theta$  szöggel mozdítjuk el.

A pólusábrák a sztereografikus vetület elvét felhasználva adnak információt a réteg textúrátságáról. A sztereografikus vetület alapvetően az egykristályokban megjelenő krisztallográfiai irányok ábrázolására szolgál, úgy hogy azokat egy síkba vetíti le. A leképezés megőrzi a kristály elemi cellájának szimmetriáját, vagyis a vetület a kristályban levő rácssíkerek normálisának irányára jellemző lesz. A sztereografikus leképezés segítségével egy ábrán megjeleníthetjük több kristály azonos irányait is (pl. az

ekvivalens  $\langle 111 \rangle$  irányokat), s ezáltal ezek egymáshoz viszonyított helyzetét szemléletesen ábrázolhatjuk. Az ilyen ábrát pólusábrának nevezzük.



**3.15. ábra.** A pólusábra felvételének sematikus ábrázolása. A kétdimenziós detektor és a minta (a), a minta mozgását szemléltető kinagyított ábra (b), a kétdimenziós detektoron keletkező diffrakciós kép (c), a minta mozgását leíró  $\varphi$ ,  $\chi$  szögek változását bemutató ábra (d), a felvett diffrakciós mintázat alapján számított pólusábrák (e).

A pólusábrák felvétele során a diffraktométert egy adott reflexió mérésére állítjuk be, azaz kiválasztunk egy  $\theta$  szöget, amelynél a mérés készül. Ezután a mintát úgy mozgatjuk a  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  szögek körül, hogy annak felületnormálisa a féltér minden irányába eljusson (3.15. ábra). Így a kiválasztott reflexió intenzitását ábrázolhatjuk a felületnormális helyzetének függvényében, a sztereografikus ábrázolás segítségével. A minta mozgását számítógép vezérli és a mintát mozgó goniométer helyzetéből számítja ki a reflektáló síkok normálisának helyzetét. Ebből számíthatóak a sztereografikus koordináták, amelyekhez az aktuális intenzitást rendeli a program. Amennyiben az intenzitás eloszlása a pólusábrán egyenletes, rendezetlen polikristályról, ha az intenzitás eloszlás egyenetlen, akkor textúráról beszélünk (3.15e ábra).

### 3.2.3. Mechanikai tulajdonság vizsgálata - Nanoindentáció

A Cu-Ag rétegek mechanikai tulajdonságainak jellemzésére nanoindentációs méréseket is végeztem. Ez a módszer a makroszkopikus méretekben rutinszerűen végzett keménységmérési eljárásoknak a nanométeres benyomódási mélységekre kidolgozott változata.

A nanoindentor egy olyan módosított atomerő mikroszkópnak (AFM) tekinthető, amelyet egy gyémánt mérőfejjel is elláttak. A mérőfej szabályozható,  $10\ \mu\text{N}$  -  $500\ \text{mN}$  közötti erővel nyomható a mintába, miközben a mérőfej behatolási mélységeit is pontosan rögzíti egy számítógép. A benyomódásnak terhelő és visszaterhelő szakaszát különböztethetjük meg, amelyekre a berendezés terhelőerő - behatolási mélység görbéket rögzít. Ezekből az adatokból az Oliver - Pharr módszer alapján rugalmas moduluszt és keménységet tudunk számítani<sup>104</sup>.

Az általunk használt mérőberendezés egy Micro Materials Nanotest 600 típusú nanoindentor volt, amelyben Berkovich típusú, tetraéder alakú gyémánt mérőfejet alkalmaztunk. A méréseket állandó, a vizsgált vékonyréteg vastagságának egynegyedét meg nem haladó, maximum  $50\ \text{nm}$  behatolási mélység mellett végeztük, hogy a hordozó hatását biztosan kiküszöböljük a mérési eredményekből.

## 4. Eredmények

### 4.1. Fém-fém kompozitok

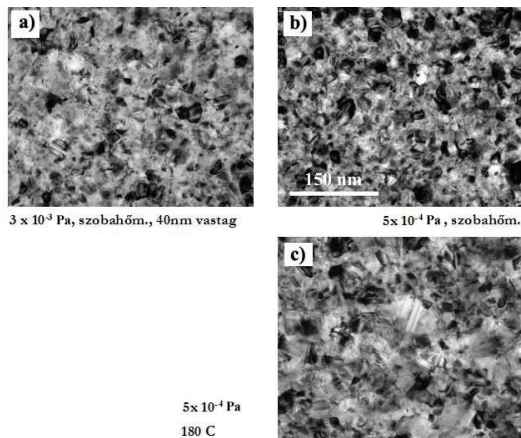
A fém-fém kompozitok vizsgálatához olyan modellrendszereket próbáltam választani, amelyekben a szerkezet kialakulás jelenségei jól vizsgálhatóak, s egyben a gyakorlati alkalmazásokhoz is közel állnak. Ezért a választás a Cu alapú rendszerekre esett (ezüstöt választva második komponensként), és kiegészítő vizsgálatokat végeztem az Al-Sn rendszeren.

#### 4.1.1. Cu rétegek szerkezete és növekedése oxigén jelenlétében

A Cu alapú rendszerek vizsgálatát a technológiai körülményekhez hasonló vákuum-feltételek mellett növesztett réz vékonyrétegek egyes növekedési sajátosságainak feltérképezésével kezdem.

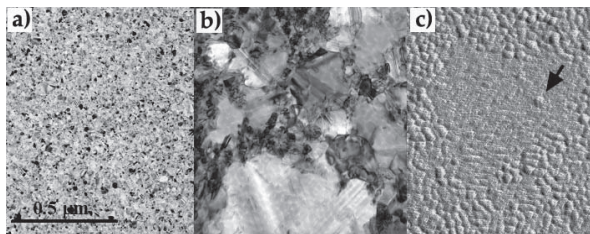
A réz rétegek növekedése sok tekintetben hasonlít az irodalomban részletesen vizsgált Al rendszerhez. A réz erős oxidációs hajlama még vákuum környezetben is megakadályozza, hogy  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa nyomás tartományban réz-oxid mentes, nagyszemcsés rétegeket lehessen előállítani<sup>105</sup>. Így a réz szerkezeti zóna diagramját is hasonlóan várhatjuk az irodalomban megismert Al-O rendszer zóna diagramjához. Az Al-O rendszerben az oxigén mennyiségének növelésével a szemcseméret csökken és végül amorf Al-oxid/Al nanokompozit keletkezik<sup>106,107</sup>. A réz szerkezetének és növekedési morfológiájának részletesebb vizsgálatához különböző kísérleti paraméterek mellett ( $p=10^{-3}$ - $10^{-4}$  Pa,  $v\approx 1$  nm/s és 1000 nm/s,  $T_s=20$ -500 °C), termikus párologtatással készítettem rétegeket [T6].

Amorf hordozóra növesztett 40 nm vastag rétegek szemcsemérete megváltozik, ha különböző háttérnyomáson növesztjük őket. Több oxigén jelenléte esetén a réteg szemcsemérete az Al-O rendszer viselkedéséhez hasonlóan kisebb lesz (4.1. ábra). A növesztési hőmérséklet növelése esetén azonban az oxigén növekedést gátló hatása kevésbé érvényesül<sup>107</sup>, egyes szemcsék nagyra megnőhetnek, s bimodális szerkezet alakul ki (4.1. ábra) [T2, T6].



**4.1. ábra.** Laterális TEM felvételek, amelyek az oxigén hatását mutatják a polikristályos réz szemcseméretére, különböző növesztési feltételek mellett. (A nagyítás a felvételeken azonos.)

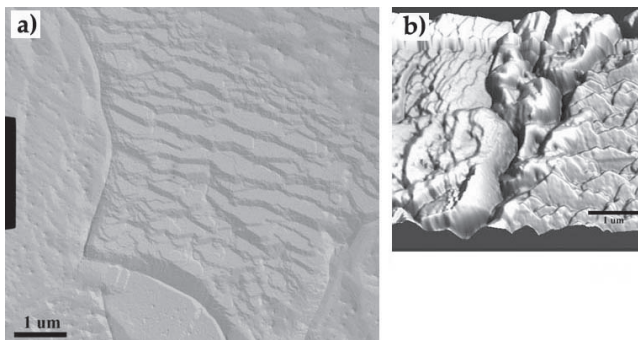
A szerkezet vastagságfüggését azonos feltételek mellett növesztett mintákon vizsgáltam. A laterális TEM felvételeken megfigyelhető, hogy a réteg bimodális szemcseméret eloszlása a vastagsággal egyre kifejezettebbé válik (4.2a és b ábra). A bimodalitás kialakulása bizonyíték a versengő kristálynövekedés lehetőségére (T zóna (ld. 2.1.3 rész)), amely textúra kialakulásához is vezethet. A vastagabb területről készült C-t replika<sup>98</sup> segítségével azonban azt is megfigyelhetjük, hogy a Cu szemcsék felszínén új szemcsék kezdenek növekedni (nyíl a 4.2c ábrán). Ez a jelenség a rendszerben jelen levő oxigén hatására utal: a Cu szemcsék felületén kialakuló oxid réteg lezárja a szemcsék növekedését, ezzel meggátolja további növekedésüket és a záró rétegen a Cu ismételt magképződése megy végbe.



**4.2. ábra.** A réz réteg szerkezetének vastagságfüggése oxigén jelenlétében. Vékony (10 nm) réteg (a) és vastag (450 nm) réteg szerkezete (b), és a (b) ábrán bemutatott vastagságú réteg felületi C-Pt lenyomata (c).

Megvizsgáltam annak a lehetőségét is, hogy a vákuumrendszerben jelenlevő oxigén hatása hogyan csökkenthető. Ahhoz, hogy a rétegépülés során alacsony oxigén/réz arányt sikerüljön elérni nagy növesztési sebességet és magas növesztési hőmérsékletet alkalmaztam. Közel 20  $\mu\text{m}$  vastagságú réteget növesztettem 15 s alatt, mintegy 500  $^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten. Ez több mint 1000 nm/s növesztési sebességnek felelt meg. Így az oxigén/réz beérkezési arány  $\sim 1/10000$ , azaz minden a felületre beérkező 10000 réz atomra jutott egy a felületre beérkező oxigén atom, amelyek egy része a magas hordozóhőmérséklet miatt még deszorbeálódhatott is. Az ilyen feltételek mellett növesztett réteg igen nagy, 10-100  $\mu\text{m}$  átmérőjű egykristály szemcsékből állt [T2], amelyek a II. zóna szerkezetének felelt meg (lásd. 2.1.3. rész, 2.5. ábra).

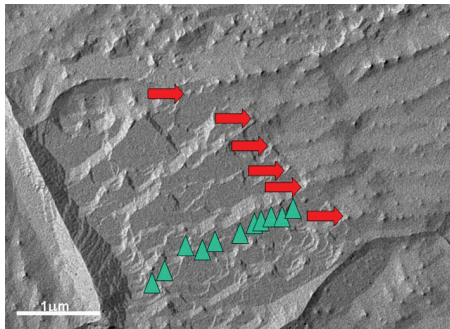
A réteg felületének vizsgálatához a C-Pt replika módszert<sup>98</sup> használtam és a réteget AFM segítségével is vizsgáltuk. Az 4.3a ábra a felület lenyomatát, a 4.3b ábra pedig egy hasonló nagyítású AFM képet mutat. Jól látható, hogy a szemcsék felülete teraszos és a szemcsék között mély bevágódások, szemcsehatár árkok találhatók.



**4.3. ábra.** A II. zónában növesztett réz rétegről készült C-Pt replika (a) és AFM felvétel (b).

Ilyen morfológiát a kinetikai szegregáció következtében létrejövő lemezes növekedési mechanizmus<sup>73,76</sup> hozhat létre. A kinetikai szegregáció során a szemcsék növekedési lépcsői magukkal sodorják a be nem épülő oxigén adatomokat, s ezzel egyben össze is gyűjtik őket a növekedési lépcsők élénél a felületen. Az oxigén feldúsulása a  $\text{Cu}_2\text{O}$  fázis magképződéséhez vezet [T6]. Az így létrejövő oxid részecskék akadályozzák a növekedési lépcsők mozgását: a növekedési lépcsők megakadnak és makrolépcsőkben torlódhatnak fel, ami a felület hullámosságához, vagy teraszosságához vezet a felület orientációjának függvényében [T2]. A 4.4. ábrán, sötét nyilakkal jelzett kisszögű

szemcsehatár két oldalán ez a hullámos és a teraszos morfológia egymás mellett figyelhető meg.



**4.4. ábra.** A II. zónában növesztett réz rétegről készült C-Pt replika kinagyított képe. A képen nyilak mutatják az oxid részecskéket, amelyek makrolépcsők lábainál helyezkednek el (világos nyilak). A szemcseorientáció kis változása (sötét nyilak) a felületi morfológia változásával jár.

A rétegben a megakasztott növekedési lépcsők jelenléte tehát egyértelműen mutatja a maradék gázokból történő fázisképződés hatását. Vagyis nagyon kis ( $10^{-4}$ ) oxigén/réz arány esetén is az oxigén befolyásolja a réz réteg növekedését. A szokásos vákuum ( $10^{-3}$  és  $10^{-4}$  Pa) és növesztési sebességek (0,1 - 1 nm/s) mellett azonban a beérkező oxigén/réz arány jóval kedvezőtlenebb, akár 1 is lehet. Ezért a réz alapú rétegek vizsgálata során az oxigén hatásának figyelembevételét nem tudjuk elkerülni.

#### 4.1.2. Cu-Ag vékonyrétegek kombinatorikus vizsgálata

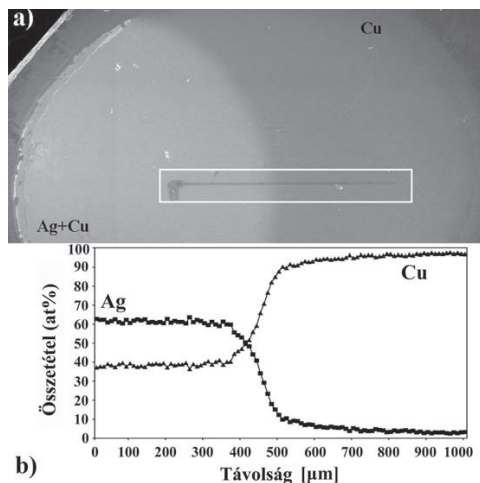
Ahhoz, hogy a Cu-Ag rendszerben a szerkezet jellemző tulajdonágait feltárhassam, a teljes összetétel-tartományban fel kellett mérni a szerkezet és morfológia jellegzetességeit. Erre a kombinatorikus mintakészítés tűnt gyors és hatékony megoldásnak, melynek segítségével kiválasztható az összetételnek és fizikai tulajdonságoknak (ebben az esetben nanokeménységnek) az a tartománya, ahol a részletes vizsgálatokat célszerű elvégezni annak érdekében, hogy az egész rendszerről a lehető legátfogóbb képet nyerhessük [T1].

A réz-ezüst rendszerben egyidejűleg két kombinatorikus mintát készítettem. Az egyik minta elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz készült amorf szénre, 40 nm-es összvastagsággal, amely a TEM-es vizsgálatoknál átvilágítható volt. A mechanikai



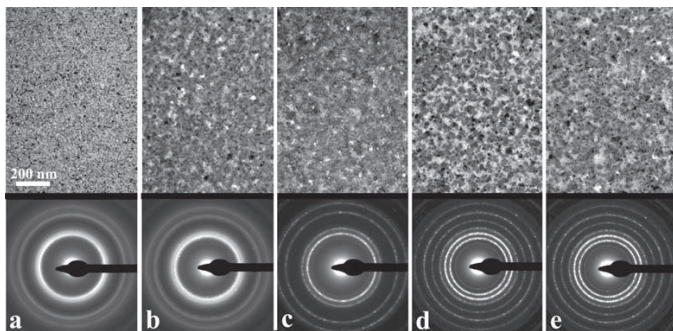
tulajdonságok vizsgálatához azonban stabilabb hordozón, vastagabb mintára volt szükség. Így az előző mintával egy időben, azonos feltételekkel és ugyanolyan összetétellel 600 nm összvastagságú mintát is készítettem 3 mm átmérőjű, 500 nm vastag Si-oxiddal borított, Si korongra. Az összehasonlító vizsgálatok megmutatták, hogy 40 nm vastagság körül a szerkezet lényeges morfológiai elemei már megjelennek a rétegben, így a 40 nm-es rétegekről készült átnézeti képek bemutatásával, jellemezhetjük a vastagabb réteget is.

A Si hordozóra készült réteg fénymikroszkópos felvétele a 4.5a ábrán látható. A felvételen a minta eltérő összetételű területei különböző kontrasztot mutatnak: a világosabb területről a sötétebb felé haladva változik az ezüst aránya a réz rétegben. Páztázó elektronmikroszkópban, EDS segítségével megmértük a pontos összetételt a koncentráció gradiens irányában, a 4.5a ábrán bejelölt 1 mm hosszú vonal mentén. A vizsgált helyen az összetétel 63 at% ezüst és 37 at% réz tartalomtól változott 2 at% ezüst és 98% réz összetételig (4.5b ábra).



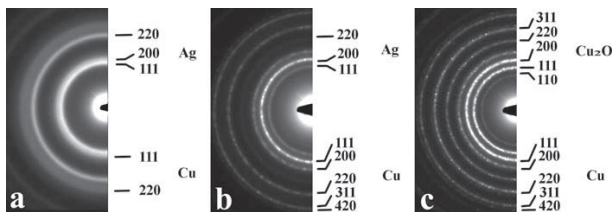
**4.5. ábra.** A kombinatorikus mintáról készült fénymikroszkópos felvétel, amelyen fehér keretben látható a nanoindentációs mérés nyoma (a) és a réteg összetételének a változása a nanoindentációs mérés mentén (b).

A TEM vizsgálatra készített mintán hasonló összetétel gradienst találhatunk. Az e mentén készített felvételsorozat látható a 4.6. ábrán. A gradiens mentén jól láthatóan változik a réteg morfológiája, ami az elektrondiffrakció sorozaton is nyomon követhető.



**4.6. ábra.** A Cu-Ag kombinatorikus minta összetétel gradiense mentén készített átnézeti TEM felvétel sorozat: 63 at% Ag (a), 45 at% Ag (b), 10 at% Ag (c), 5 at% Ag (d), kevés Ag (e) összetételnél.

A minta ezüstben gazdag (63 at% Ag) része (4.6a ábra) kis réz és ezüst szemcséket tartalmazó fém-fém nanokompozitot alkot. A rétegben a szemcseméret 10 nm alatti, amit a diffrakciós vonalak kiszélesedése is mutat (4.7a ábra). Emellett erős  $\langle 111 \rangle$  textúra is jelen van mindkét (Cu és Ag) komponensre. A textúra mennyiségi analízise alapján<sup>99</sup> a réteg közel 100 %-a texturált.



**4.7. ábra.** A Cu-Ag kombinatorikus minta eutektikus összetételű (a) kb. 10 at% Ag tartalmú (b) és ezüstöt nem tartalmazó (c) részéről készített elektrondiffrakciós felvételek kiértékelése. A sorozat jól mutatja az Ag passzíváló hatását.

A mintában a gradiens mentén haladva, a csökkenő ezüsttartalommal egyre nagyobb szemcseméretet figyelhetünk meg, a réteg texturáltsága pedig romlik, fokozatosan eltűnik az  $\langle 111 \rangle$  textúra (4.7b és c ábra). A rézben gazdag (95 at% Cu) részében a mintának 20-30 nm szemcseméret jellemző (4.6d és e ábra).

A koncentráció gradiens három összetételéről készített diffrakció kiértékelése alapján látható, hogy míg az eutektikushoz közeli 63 at%, ill. 10 at% ezüstöt tartalmazó részen csak a Cu és Ag fázis található (4.7a és b ábra), addig az ezüstöt lényegében nem

tartalmazó réz területen rézoxid is jelen van a rétegben (4.7c ábra). Az elektrondiffrakciós gyűrűk intenzitása alapján pedig az oxid mennyisége az ezüst tartalom csökkenésével nő. Ez az eredmény megfelel az irodalmi ismereteknek, amelyek szerint az ezüst csökkenti a réz oxidációját<sup>108</sup>.

Vajon meg tudjuk-e magyarázni a Cu-Ag rendszerben megfigyelt morfológiát? Az összetételtől függő szerkezethez milyen réteg-kialakulási mechanizmusok tartozhatnak?

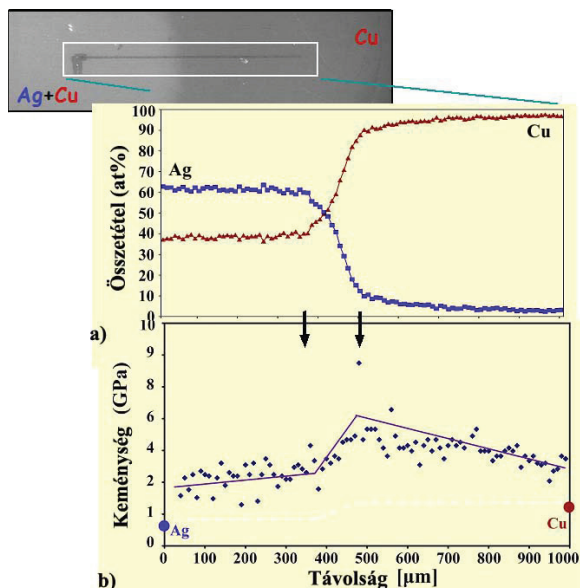
A minta rézben gazdag részében (a tiszta Cu rétegben elvárthoz képest) relatív kis szemcseméretet az oxigén kinetikai szegregációjával magyarázhatjuk. A rétegben az oxigén az Al-O rendszerben megfigyeltékhez hasonlóan<sup>16</sup> szegregálódva, majd második fázist (rézoxidot) létrehozva [T2], a magképződési és növekedési fázisban gátolja a réz szemcsék növekedését, s ezáltal globuláris (a III. zónának megfelelő, ld. 2.1.5. rész, 2.9. ábra) szerkezet jön létre. A növekedést gátló mechanizmus működését igazolja a rétegek rendezetlen (textúra nélküli, vagy vastagabb rétegekben gyenge textúrát mutató) szerkezete is.

Megpróbálhatjuk a minta ezüstben gazdag részének a nanoszerkezetét is a kristály/szemcsenövekedés rétegpülés közben fellépő gátlódásával, ill. a kinetikai szegregáció segítségével magyarázni. Ehhez, mivel a nanométeres szemcseméret kialakulása nagyon hatékony gátló hatást tételez fel, el kell fogadnunk, hogy a rétegben a két komponens (Cu és Ag) szétválása a szemcsék kialakulása során végbemegy a kinetikai szegregáció mechanizmusával. Ekkor az egymásra növekvő Cu és Ag szemcsék egymás növekedését gátolva létrehozhatják a nanoméretű szemcsézettséget. A kinetikai szegregáció mechanizmusa tehát magyarázattal szolgálhat a szemcseméretre vonatkozóan, de a textúra kialakulását már nem tudjuk megmagyarázni a segítségével. Rendezetlen irányítottságú magképződés esetén a textúra kialakulásának a feltétele a versengő szemcsenövekedés lenne. Nanométeres szemcseméret esetén azonban nem tud versengő növekedés kialakulni. A textúra megléte tehát egyértelműen kizárja a kinetikai szegregáció mechanizmusát a nanoszemcsés szerkezet lehetséges magyarázatai közül. Más mechanizmust kell tehát találnunk a Cu-Ag rétegek szerkezet kialakulásának a magyarázatára (lásd. a 4.13. fejezetet).

A kombinatorikusan készített minta lehetővé teszi a fizikai tulajdonságok összetételtől való függésének a megmérését is. A 4.8. ábrán az összetétel-gradiens mentén mért nanokeményiség mérés eredményét láthatjuk. Irodalmi adatok alapján a

tiszta polikristályos réz keménysége meghaladhatja az 1 GPa-t<sup>109</sup>, míg az ezüsté 0,5-0,7 GPa körüli<sup>70</sup>. A Cu-Ag kombinatorikus mintán mért keménységértékek 2 és 4 GPa közé esnek, ezzel meghaladják a tiszta alkotók keménységét. A mért görbe maximumot mutat a 10 at% ezüst összetételű tartomány környékén, és a keménység csökkenését figyelhetjük meg a 10 at% ezüst tartalom fölötti nanoszemcsés tartományban. A rétegek meglepően magas keménységértéke különösen a maximum környezetében (4-5 GPa) figyelemfelkeltő lehet egyes alkalmazások tervezésénél, hiszen a köztudottan puha fcc fémek alkalmazásának egyik gátja az elégtelen mechanikai stabilitás. A több mint kétszeres keménységnövekedés eredményeképpen a Cu-Ag réteg nanokeménysége eléri egyes acélok keménységét (1-6 GPa)<sup>110</sup>.

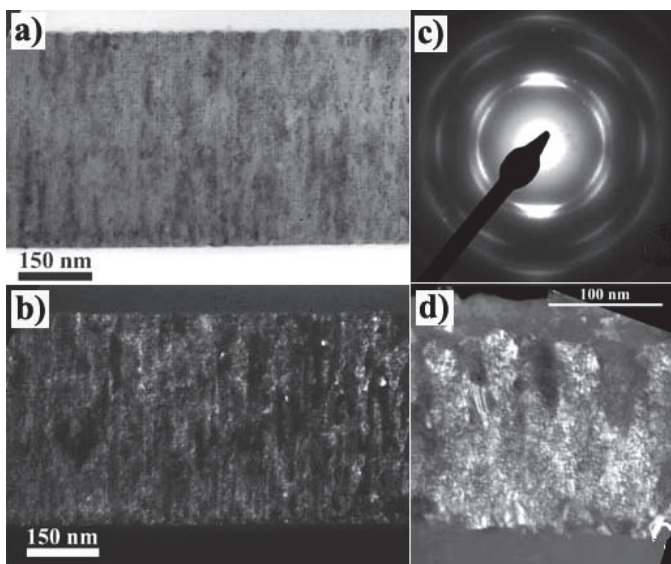
A Cu-Ag rendszerben a szerkezet-kialakulás megértéséhez és a keménységmérési eredmények értelmezéséhez a rendszer szerkezetét alaposabban is meg kell vizsgálnunk. Ezért az érdekesnek talált 10 at%, ill. 60 at% ezüst tartalommal Si hordozóra újabb mintákat készítettem, amelyeken részletesebb vizsgálatokat végeztem.



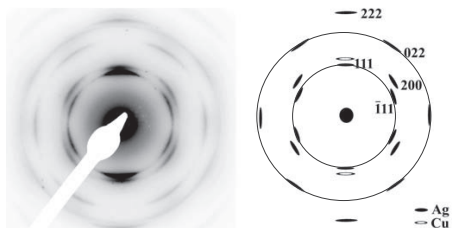
4.8. ábra. A Cu-Ag kombinatorikus minta összetételgradiense (a) mentén mért nanoindentációs mérés eredménye (b). Az ábra az 1 mm hosszú mérési vonalon az elhelyezkedés függvényében mutatja a réteg keménységét. A 60 at% és a 10 at% ezüsttartalmú helyeket nyilak jelölik. ● jelöli az irodalom<sup>70,109</sup> alapján bejelölt, tiszta polikristályos alkotók keménységét.

#### 4.1.3. Eutektikus összetételű Cu-Ag vékonyrétegek

Az eutektikus összetételű, 60 at% Ag-t tartalmazó, vastagabb ( $t > 40$  nm) rétegeket TEM-mel, keresztmetszetben vizsgáltam. A rétegről készült felvételeken látható, hogy a hordozó közelében kisebb, V alakú kristályokat találhatók, míg a felső részekben a réteg már egységes "szálszerkezetet" mutat (4.9a-c ábra). Ez a T zónás, versengő növekedésű szerkezetnek felel meg<sup>16</sup>. A vékony, oszlop alakú szemcsék átmérője 10-30 nm. A sötétlátóterű képeken azonban feltűnik, hogy a réteget alkotó oszlopok bár egykristályok, mégis kisebb, enyhén eltérő orientációjú részekből tevődnek össze (4.9b ábra). Az elektrondiffrakciós kép (4.9d ábra) alapján a réteg két fcc fázisból áll, amelyeket rézként és ezüstként azonosíthatunk (4.10. ábra). Mindkét fázis erős egytengelyű  $\langle 111 \rangle$  textúrát mutat, ahol az  $\langle 111 \rangle$  irány párhuzamos a hordozó normálisával (4.9. ábra).



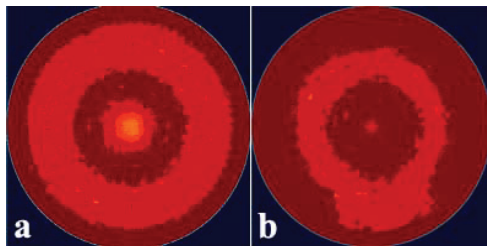
**4.9. ábra.** Eutektikus összetételű Cu-Ag ötvözetréteg világos látóterű (a), sötét látóterű (b) képe és az egész rétegről készült elektrondiffrakciós kép (c). A réteg hordozó közelében lévő részének kinagyított keresztmetszeti képe (d).



**4.10. ábra.** Eutektikus összetételű Cu-Ag ötvözetréteg diffrakciója és kiértékelésének eredménye.

A réz rendszáma kisebb, mint az ezüsté és a rétegben a mennyisége is kevesebb, ez az oka, hogy a diffrakciós képen az ezüstre jellemző reflexiók olyan erősen jelennek meg, hogy mellettük a réznek csak az 111 reflexióját láthatjuk jól (bár a többi reflexió is jelen van). A laterális mintáról készült diffrakciós felvételt a ProcessDiffraction program segítségével<sup>99</sup> kiértékelve meghatározható a réteg texturáltságának mértéke is. Ennek alapján mindkét (réz, ezüst) fázishoz tartozó kristályok közel a 100%-a  $\langle 111 \rangle$  orientációjú.

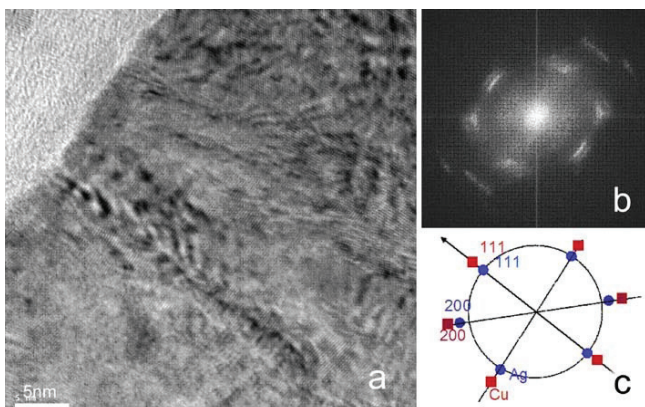
Az erős  $\langle 111 \rangle$  textúra mindkét fázisban meglévő jelenlétét a rétegről készült röntgendiffrakciós pólusábra is jól mutatja (4.11. ábra). Az erős egytengelyű Ag textúra jeleként a textúra tengelyével  $70,5^\circ$  szöget bezáró  $\langle 111 \rangle$  irányokhoz tartozó intenzitás is megjelenik a 4.11a felvételen. A 4.11b ábrán egyszerre jelenik meg az Ag  $\langle 100 \rangle$  és Cu  $\langle 111 \rangle$  irányok eloszlása, mivel az ezeknek megfelelő rácstávolságok (az  $\text{Ag}(200)=0,204$  nm és a  $\text{Cu}(111)=0,209$  nm) nagyon közel esnek egymáshoz. A központi folt mutatja a Cu  $\langle 111 \rangle$  textúra jelenlétét, a gyűrű pedig az Ag  $\langle 100 \rangle$  irányokhoz tartozik.



**4.11. ábra.** Az eutektikus rétegről készült röntgen diffrakciós Ag $\langle 111 \rangle$  (a) és Cu $\langle 111 \rangle$  és Ag $\langle 100 \rangle$  (b) pólusábra.

Az elektrondiffrakciós gyűrűk kiszélesedéséből (4.7a ábra) arra is következtethetünk, hogy a rétegben igen kicsi, 2-5 nm nagyságú, koherensen szóró területeknek kell lenniük. Mivel ez a diffrakcióból kapott méret jóval kisebb, mint amit az oszlopok átmérőjét megmérve szemcseméretként (10-30 nm) meghatároztunk, nagyobb feloldást alkalmazva részletesebben is megvizsgáltam a mintát alkotó oszlopok szerkezetét.

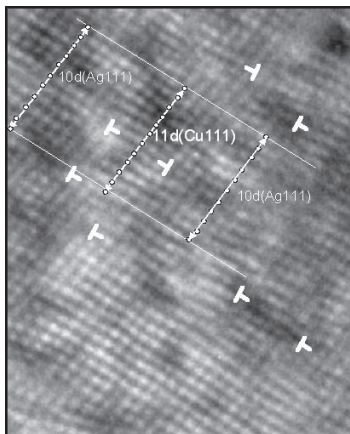
A réteget alkotó kristályok belsejéről készített rácsfeloldású kép látható a 4.12. ábrán. A képről előállított Fourier-transzformáció (4.12b ábra) még kis,  $25 \times 25 \text{ nm}^2$  területről készítve is a két fázis, réz és ezüst jelenlétét mutatja a rétegben. Láthatjuk, hogy a réz és az ezüst megfelelő reflexiói párhuzamosan egymás felett jelennek meg, vagyis a két fázis egymáshoz képest párhuzamos irányítottsággal, epitaxiásan helyezkedik el. A 4.12c ábrán látható a párhuzamos reflexiók megfeleltetése az ezüstnek, ill. a réznek.



**4.12. ábra.** Eutektikus összetételű Cu-Ag réteg keresztmetszeti nagy felbontású elektronmikroszkópos képe (a), a kép Fourier transzformáltja (b) és a diffrakciós kép indexelése, a Cu-Ag epitaxiális viszony bemutatása (c).

A nagyfeloldású képeket vizsgálva feltűnik, hogy a kristályban a rácsíkok deformáltak, hullámosak, több fűlsíkot is megfigyelhetünk. Mivel a réz és az ezüst rácsparamétere közötti eltérés több mint 10%, a fűlsíkokat illeszkedési (miszfít) diszlokációként értelmezhetjük, melyek a két anyag rácsának illeszkedését segítik. A diszlokációk távolsága átlagosan 1-2 nm, ami  $10^{13-14}/\text{cm}^2$  diszlokáció-sűrűségnek felel

meg. A nagyfeloldású képen több helyen megmérve az  $\{111\}$  rácssíkok távolságát, kétféle értéket kapunk: egy a réz 111 rácshoz közeli és egy az ezüst 111 rácshoz közeli értéket. Vagyis a rács távolságok alapján 2-3 nm nagyságú zónák különíthetők el egy oszlopon belül (4.13. ábra).



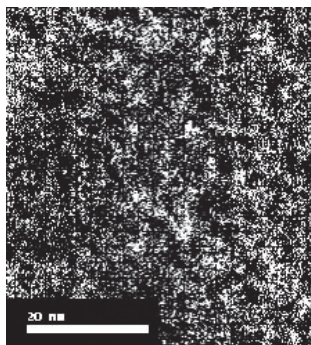
**4.13. ábra.** Eutektikus összetételű Cu-Ag réteg keresztmetszeti, nagy felbontású elektronmikroszkópos képe. A képen a jelölések az Ag és Cu-ként azonosítható tartományokat és illeszkedési diszlokációkat mutatják.

Fourier-traszformációval előállított diffrakciós kép (4.12b ábra) segítségével meghatározhatjuk a két fázis közötti rácsparaméter különbséget is, ami a textúra irányában:  $d(\text{Ag}_{111}) - d(\text{Cu}_{111}) = 0.023 \pm 0.001$  nm-nek adódik. A kapott érték a tiszta tömbi réz és ezüst rácsparaméterei közötti különbséghez (0.027 nm) képest 15-20 %-nyi csökkenést mutat. Ennek alapján az oszlopon belül elkülönített zónáknak réz és ezüst szilárd oldatoknak kell lenniük. Feltételezve, hogy a réz és az ezüst azonos mértékben oldódik egymásba (ami a fázisdiagram és az irodalmi adatok alapján jó közelítéssel feltehető) és a rácsparaméter változás - kémiai összetétel kapcsolatára a Vegard szabály alkalmazható, a szerkezetet 8-10 at%-os réz, ill. ezüst szilárd oldatok alkotják. Ez az eredmény összhangban van az irodalomban réz-ezüst rétegekre található röntgen<sup>64,67</sup> és elektrondiffrakciós<sup>50</sup> mérésekkel.

Ha még alaposabb vizsgálatnak vetjük alá a réteget alkotó oszlopok szerkezetét, akkor felfedezhetjük, hogy az előbbieken kapott 8-10 at%-os szilárd oldat összetétel azonban csak egy átlagos érték, egyes helyeken ettől eltérő értékeket is találhatunk.



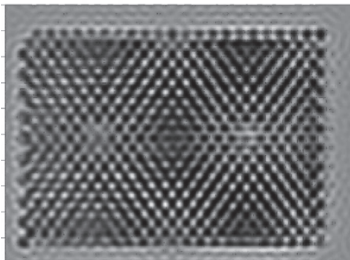
Vagyis a rézben és ezüstben gazdag szilárd oldat zónák között nem ugrásszerű az átmenet, hanem egy gradiens mentén történik. A kis méretek miatt ez a gradiens is csak néhány atomtávolságnyira korlátozódik, s azt eredményezi, hogy a Cu- és Ag-ben gazdag szilárd oldat zónák között nincs éles fázishatár. Emellett jellemző még az oszlopokról készült rácsképre, hogy 1-2 nm-es világosabb és sötétebb foltokat figyelhetünk meg a felvételen (4.13. ábra). Felmerül a kérdés, hogy ezek a foltok hordoznak-e szerkezeti információt? Az 4.14. ábrán láthatjuk, hogy egy oszlop belsejében az ezüst eloszlás fluktuációt mutat: egyes területeken több ezüst található, míg máshol kevesebb. De az ezüstben gazdag tartományok 3-5 nm-es távolsága, bár jól megfelel a zónák méretének, a nagyfeloldású képen sűrűbben megjelenő sötétebb-világosabb foltok jelenlétére nem ad magyarázatot (4.13. és 4.14. ábra). Tehát a "foltokat" nem a kémiai összetétel különbségből eredő rendszám kontraszt okozza.



**4.14. ábra.** Az eutektikus nanokompozit ezüst eloszlásának EELS-szel felvett térképe. A világos kontraszt arányos az Ag tartalommal.

Átlapoló réz és ezüst szilárd oldat kristályokról nagyfeloldású képszimulációt készítve, a létrejövő moiré rács metszéspontjai viszont a kísérletileg kapott foltokhoz hasonló mintázatot mutatnak (4.15. ábra). Az átlapoló rácsok párhuzamosságát feltételezve a szimulációból létrejövő moiré mintázat a mért 1-2 nm-nél (4.13. ábra) nagyobb, kb. 3 nm-es folttávolságokat ad (4.15. ábra), de a rácsok kismértékű elfordulásából adódó komponens is feltételezve már megfelelő eredményt kapunk (§3.2.1.1, 3.9 ábra). A rácsképen megjelenő világosabb-sötétebb kontrasztú "foltok"

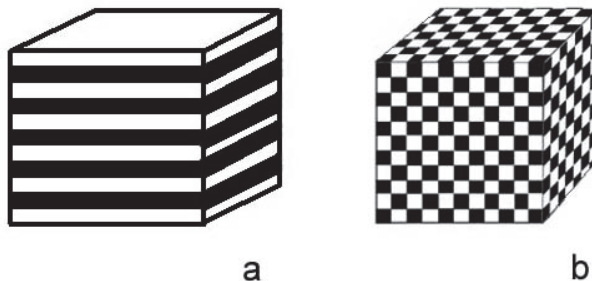
tehát moiré kontrasztnak tulajdoníthatók és azt mutatják, hogy a réz, ill. ezüstben gazdag zónák a minta vastagságában is váltakoznak, egymással átlapolnak.



**4.15. ábra.** Egymás fölött elhelyezkedő Cu és Ag kristályok számítógépes szimulációval előállított nagyfelbontású TEM képe (CERIUS, ELTE). A képen a rácssíkok (Ag(111), 0.236 nm) mellett a moiré kontraszt vonalai és metszéspontjai látszanak.

Összefoglalva a réz-ezüst eutektikus összetételű rétegek morfológiájáról szerzett ismereteket: a rétegek a hordozónál összeszűkülő, V alakú kristályokból épülnek fel. Ez a morfológia a szerkezeti zóna diagrammon a T zónának felel meg. A réteget felépítő oszlopok átmérője 10-30 nm és a hordozó normálisával párhuzamos, erős  $\langle 111 \rangle$  textúra jellemzi őket. Az oszlopok nanokristályos szerkezetűek: 2-3 nm méretű rézben és ezüstben gazdag zónákból állnak. A zónákat alkotó mindkét szilárd oldat esetén a beoldott másik komponens koncentrációja kb. 10 at%. A zónák epitaxiások egymással, határaik szemikoherezsek és fokozatos az átmenet a rézben gazdag zónákból az ezüstben gazdagokba. A rétegen belüli egyenetlen rácsfeszültségre utal, hogy a réteget felépítő oszlopok rácssíkjai görbültek. Az oszlopok szerkezetét epitaxiás kristályok háromdimenziós módon nanokompozitá szerveződésekként képzelhetjük el [T10].

Egydimenziósnak tekinthető nanokompozit szerkezetet figyelhetünk meg az irodalomban réz és ezüst egymás utáni porlasztásával előállított réz-ezüst multirétegeknél<sup>[11]</sup>. Ezekben a rétegekben az egymásra epitaxiásan növekvő réz és ezüst alrétegek szintén oszlopos szerkezetet hoznak létre. A réz és az ezüst kristályok mérete itt azonban 50 nm-nél nagyobb és a réz és ezüst részek csak az oszlop hossza mentén, a növekedési irányban váltakoznak. Így ezt a szerkezetet, mint egydimenziós nanokompozitot jellemezhetjük (4.16a ábra). Ezzel szemben, az általam vizsgált együtt párologtatott eutektikus összetételű rétegeknél a réz és ezüst fázisok szétválása önszerveződő módon történik és epitaxiás háromdimenzióban elképzelhető nanokompozit szerkezet jön létre (4.16b ábra).



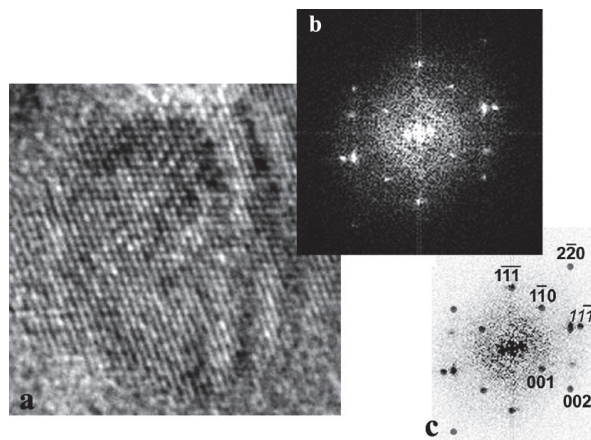
**4.16. ábra.** Az egydimenziós (a) és háromdimenziós (b) nanokompozitok sematikus ábrázolása.

#### *Cu-Ag rendezett szilárd oldat*

A Cu-Ag rendszerben kialakuló metastabil szilárd oldatok (§2.4.) az energetikailag legkedvezőbb kétfázisú, egyensúlyi helyzet elérésére törekedve a fázissztválás különböző stádiumain mehetnek át és az ezeknek megfelelő metastabil szerkezetek elvileg mind megjelenhetnek a rétegben. Az aktuális növesztési feltételek fogják meghatározni a fázissztválás mértékét, hogy milyen közel juthat a rendszer az egyensúlyhoz és végül milyen szerkezetek alakulhatnak ki, mely mechanizmusok működhetnek. Ezért érdekes lehet a rendszerben a metastabil fázisok jelenlétének vizsgálata. Az irodalomban is beszámoltak a Cu-Ag rendszerben megfigyelt metastabil fázisokról: hexagonális és köbös,  $\text{Cu}_3\text{Ag}$  összetételű rendezetlen szilárd oldatokat azonosítottak<sup>60</sup>.

Az általam készített eutektikus rétegek oszlopaiban HREM vizsgálattal sikerült kimutatnom rendezett szilárd oldat domének jelenlétét [T8]. A rendezett szilárd oldat jelenlétét a szuperrácsreflexiók megjelenésével azonosíthatjuk. E reflexiók megjelenése egyértelműen köthető ahhoz az állapothoz, amikor az fcc szimmetria (kioltási szabály) megszűnik, mivel a rácspontokban lévő atomok szisztematikusan különböznek egymástól a kristály egy adott térfogatában<sup>98,100</sup>.

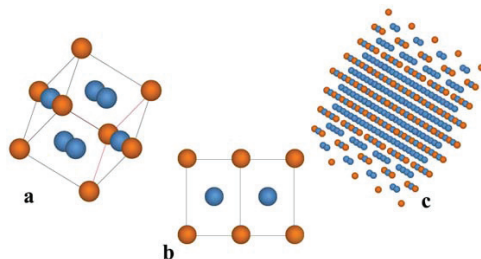
Egy ilyen ezüstben gazdag rendezett szilárd oldat domén rácsképét és a róla készült Fourier-transzformációt láthatjuk a 4.17. ábrán. A Fourier-transzformáció kiértékelése alapján láthatjuk, hogy a kiválasztott doménnek az [110] irányba párhuzamos az elektronnyalábbal. A 001 és 1-10 tiltott reflexiók jelenléte mutatja a rendezett szilárd oldat kialakulását.



**4.17. ábra.** Ezüstben gazdag rendezett szilárd oldat domén rácsképe (a) a hozzá tartozó Fourier transzformáció (b) és kiértékelése (c).

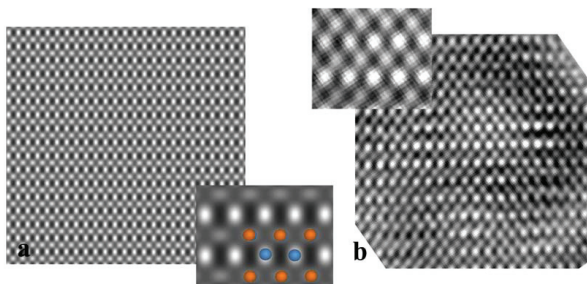
A duplán jelentkező 111 reflexiók alapján azt is láthatjuk, hogy a főként ezüst tartalmú rendezett domén (a szuperrácsreflexiók az Ag reflexióhoz kötődnek) epitaxiás egy átlapoló másik, réz doménnel. Fourier-szűrés segítségével, ha csak az egyik szemcse reflexióit használjuk fel a képrekonstrukcióhoz, akkor javítható a 4.17a ábrán látható kép minősége.

A Cu-Ag rendszerben, ezüst többlet esetén a tökéletesen rendezett szilárd oldat elemi cellája három ezüst és egy réz atomból áll. Az  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  rendezett fázis elemi celláját és az atomok elhelyezkedését a szerkezetben a 4.18. ábra mutatja. A JEMS képszimulációs programmal<sup>102</sup> előállítottam a felállított geometriai modellnek megfelelő elektronmikroszkópos képeket, amelyeket össze tudtam hasonlítani a kísérleti nagyfelbontású képek Fourier szűrt változatával (4.19b ábra). A mintában valószínűsíthető vastagságértékekre defókusz sorozatokat számoltam és a kontraszt változásait is figyelembe véve választottam ki az azonosításra alkalmas szimulált felvételeket. 6-12 nm vastagság és 10 nm defókusz értéknél kaptam a legjobb egyezést a mikroszkópos felvétellel (4.19a ábra). A kiválasztott defókusz érték eltér a Scherzer defókusz értéktől (amely -32 nm), s gyenge főléfokuszálást jelent, de ez felelt meg legjobban a szerkezet leképezésének.



**4.18. ábra.** Az  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  rendezett szilárd oldat elemi cellája (a) annak  $\langle 110 \rangle$  vetülete (b) és a több elemi cellából álló atomrács az  $\langle 110 \rangle$  irányból nézve (c). A sárga pontok a réz, a kék pontok az ezüst atomokat jelölik.

Mindkét képen jól látható az 110 és 100 típusú szuperrácsreflexiók miatt kialakuló tipikus periódus (4.19. ábra). A világosabb kontrasztot mutató pontsorról megállapíthatjuk, hogy az ezüst atomok oszlopainak felel meg, míg a halványabb kontrasztú pontsor a vegyesen elhelyezkedő réz és ezüst atomok oszlopainak. A 4.19a ábrán a kinagyított részletbe berajzolva az atomokat, visszakapjuk a feltételezett szerkezet elemi celláját (4.18b ábra).



**4.19. ábra.** Az  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  rendezett szilárd oldat képszimulációval modellezett képének és elemi cellájának (a) összehasonlítása az eredeti mikroszkopos felvétel Fourier szűrt és elforgatott jellemző részével és annak elemi cellájával (b).

Vagyis a fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a Cu-Ag eutektikus összetételű rétegekben  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  rendezett szilárd oldat szerkezetet sikerült kimutatni és a rendeződés mértéke és összetétele közel áll az ideális  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  rendezett ötvözethez. A szilárd oldat rendeződése a Cu-Ag rétegekben alátámasztja, hogy a spinodális átalakuláshoz szükséges térfogati rendeződések mennek végben a rendszerben.

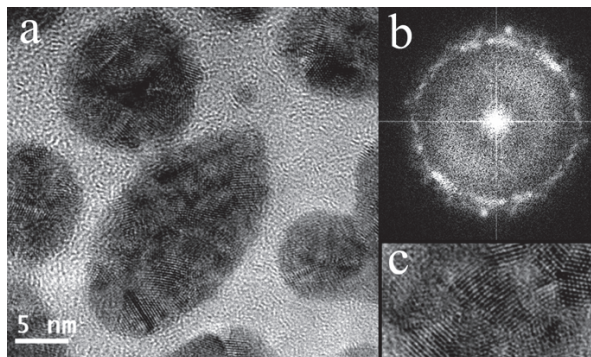
A réz-ezüst eutektikus összetételű rétegek önszerveződő módon létrejövő háromdimenziós, epitaxiás nanokompozit szerkezetét megismerve felvetődik a kérdés, hogy hogyan jöhet létre ilyen morfológia? Hiszen, mint korábban láttuk, a kinetikai szegregáció mechanizmusa, amely jól működik sok kétkomponensű rendszer esetén, ebben az esetben kizárható volt (4.1.2. §). Ez esetben, vajon hogyan alakul ki a réteg szerkezete a növesztési folyamat során?

A réz és ezüst eutektikus összetételnek megfelelő arányban történő együttes párologtatása során a hordozón 40 at% réz és 60 at% ezüst összetételű adatom réteg alakul ki. A viszonylag alacsony növesztési hőmérséklet (20 °C) és a nagy párologtatási sebesség (1 nm/s) következtében a hordozón gyorsan megtörténik a magképződés: kis méretű magok jönnek létre, amelyek sűrűn helyezkednek el. Az egyensúlytól erősen eltérő növesztési körülmények között várhatóan a létrejövő magok összetétele a beérkező adatom összetételnek felel meg, vagyis eutektikus szilárd oldat magok jönnek létre<sup>50,58,53</sup>. Amikor a rétegnövekedés eljut a koaleszcencia stádiumba, a növekvő magok folyadék-szerű koaleszcencia során megolvadva nőnek össze<sup>11</sup>. A megolvadást követő megszilárdulásakor az olvadék fázisban található két összetevő szétválik (§2.4.1), s rézben gazdag, ill. ezüstben gazdag kristályok jönnek létre (4.20. ábra)<sup>50</sup>.



**4.20. ábra.** Az eutektikus Cu-Ag réteg sematikus szerkezete a folyadékszerű koaleszcencia eredményének szemléltetésére. A sötét és világos tartományok a Cu és Ag-ban gazdag kristályokat jelképezik.

Ezt a kezdeti növekedési fázist kísérletileg is megfigyelhetjük vékony, ~10 nm vastag eutektikus vékonyrétegeknél. A diffrakciós kép alapján különálló réz és ezüst kristályokat különíthetünk el az 111 vonalaik alapján (4.21. ábra). A felvételen készített Fourier-transzformáció alapján láthatjuk, hogy ebben a növekedési szakaszban még nem alakult ki textúra (4.21b ábra). Ez alátámasztja a szerkezeztől alkotott eddigi képünket.



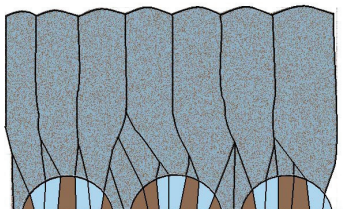
**4.21. ábra.** Vékony (2-3 nm) eutektikus Cu-Ag rétegek HREM (a) és Fourier diffrakciós képe (b) és egy szemcséről készült kinagyított felvétel (c). A felvételek rendszeren irányítottágú Cu és Ag fázisok jelenlétét mutatják.

A réteg további növekedése során a folyadék-szerű koaleszcencia tovább folytatódik: a szigetek a környezetükben levő más szigetekkel úgy nőnek össze, hogy közben megolvadnak, ennek következtében réz-ezüst „homogén” olvadék jön létre, amelyből megszilárdulás közben újra és újra végbemegy a réz és ezüst kristályok homogén magképződéssel való különválása. Az így kialakuló réz és ezüst kristályok irányítottága véletlen elrendeződésű lesz. Amikor a réteg alakulása eljut odáig, hogy a növekvő szigetek összeérnek, megszűnik a folyadék-szerű koaleszcencia. A megolvadás megszűnésével az eddigi fázisszétválás sem tud tovább végbemenni. A kialakult, még éppen össze nem függő réteg véletlen elrendeződésű réz és ezüst kristályokból fog állni (4.21. ábra).

A további növekedés szempontjából fontos, hogy a nagy párologtatási sebesség és az alacsony növesztési hőmérséklet következtében a felületre érkező atomok mozgékonyasága kicsi<sup>52</sup> (2. egyenlet, 2.4.§) és az egyes atomok gyorsan betemetődnek. Így a folyadékszerű koaleszcencia során szétvált réz és ezüst kristályokon gyorsan kialakul egy homogén, eutektikus összetételű réteg, s a továbbiakban ez, mint homogén szilárd oldat kristály nő tovább, epitaxiásan folytatva a már meglévő kristályokat<sup>66,111</sup> (ill. §2.4.2).

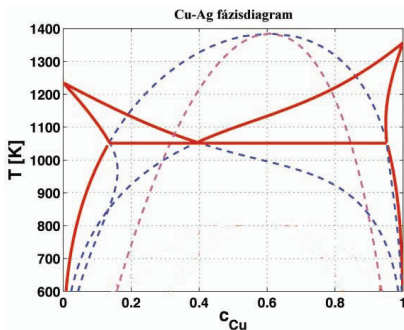
Ezek között az azonos fázisú kristályok között létrejöhét a versengő növekedés, amely hatására a kedvezőtlen irányban álló kristályok néhányszor tíz nm vastagságban eltemetődnek és az  $\langle 111 \rangle$  irányítottágú kristályok fognak megnőni, V alakú szemcse-

szerkezetet létrehozva a T zónának megfelelően<sup>107</sup>. Így az  $\langle 111 \rangle$  irányban álló szemcsék sűrűsége fogja meghatározni az átmeneti zóna vastagságát és a létrejövő oszlopok laterális méretét (4.22. ábra).



**4.22. ábra.** Az eutektikus Cu-Ag réteg szerkezete (sematikus ábra) a versengő növekedés és az oszlopok kialakulása után (világos-Cu, sötét-Ag, szürke-nanokompozit).

Mivel a réz és az ezüst pozitív keveredési hőjű anyagok<sup>50</sup> (2.4.§), így az általuk létrehozott szilárd oldat metastabil szerkezetet alkot. A 4.23. ábrán láthatjuk a Cu-Ag rendszerben a kialakuló metastabil fázisokat is tartalmazó fázisdiagramot [amely Gránásy László és Tóth Gyula (SZFKI) részemre készített számításainak eredménye]. A diagram alapján, a rendszerben létrejövő metastabil homogén szilárd oldat széles koncentráció tartományban spinodális bomlás útján alakulhat kétfázisú szerkezetté.

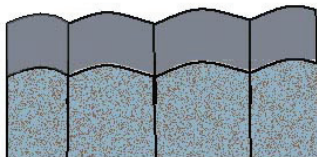


**4.23. ábra.** Az A Cu-Ag rendszer nem egyensúlyi fázisokat is tartalmazó fázisdiagramja [a fázisdiagram Gránásy László és Tóth Gyula számításainak eredménye]. A felső szaggatott vonal jelzi a metastabil szilárd-szilárd szétválási tartományt, míg a belső szaggatott vonal a spinodális tartományt adja meg.



Vagyis, amennyiben a réteg-kialakulás során az együttlépologtatás és túlhűtés eredményeképpen a szerkezet a spinodálon belüli állapotnak megfelelően jön létre, az oszlopok térfogatában spontán létrejövő bármely kis koncentrációfluktuáció a két alkotó spinodális szétválása felé mozdíthatja a rendszert. Az atomoknak már kismértékű átrendeződésével a szilárd oldat szerkezet rácsán belül nanométeres nagyságú, rézben és ezüstben gazdag, egymással epitaxiális kapcsolatban levő zónák jöhetnek létre. Az így kialakuló spinodális szétválás előrehaladtával azonban a rendszerben a miszfit és a feszültségek energiája is nőni fog. Az eredeti szilárd oldat kristályrács-szerkezetben a két alkotó közötti rácsparaméter eltérés miatt a szétválással egyre nagyobb feszültségek lépnek fel. Új fázishatárok beépítése azonban túl nagy energiát igényelne, így a két rács által megengedhető maximális miszfit fogja meghatározni a fázisszétválás lehetséges mértékét. Vagyis a fázisszétválás és miszfit feszültség növekedése, mint két egymással ellentétesen ható folyamat stabilizálja a nanométeres skálán összetétel-modulálttá váló szerkezetet. Mivel a zónák megőrzik az eredeti szilárd oldat kristály szerkezetét, orientációját, ezért a rézben és az ezüstben gazdag területek epitaxiások lesznek egymással.

A réteget alkotó oszlopok növekedése tehát eredetileg szilárd oldat formában történik, ami a versengő növekedés során kialakult  $\langle 111 \rangle$  orientációt megőrzi végig az oszlop mentén. A spinodális szétválás a térfogatban a növekedéshez képest legalább egy összetétel-modulációnyi távolsággal lemaradva mehet végbe (4.24. ábra). Ilyen módon a réteget alkotó oszlopok egész térfogatában random elhelyezkedésű rézben és ezüstben gazdag zónák jelennek meg, létrehozva az epitaxiás, háromdimenziós nanoszerkezetet.



**4.24. ábra.** Az eutektikus Cu-Ag réteg oszlopainak növekedése sematikusan ábrázolva. A kondenzáció és a növekedés szilárd oldat formájában megy végbe (sötét felületi réteg), amely spinodális úton szétválva 3D nanokompozitot hoz létre.

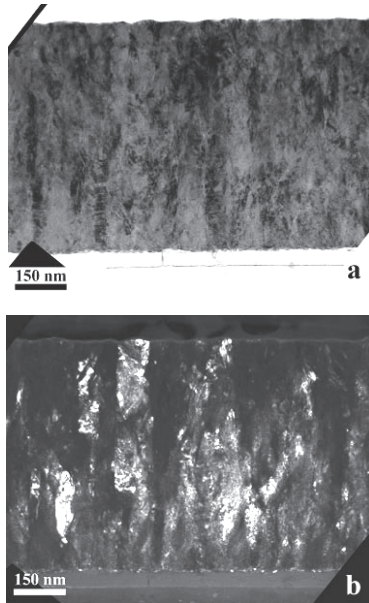
Felmerül a kérdés, hogy az eutektikus összetételű Cu-Ag rétegek kialakulására alkotott modell hogyan áll összhangban az irodalmi adatokkal? Mint korábban láthattuk,

számos röntgen és elektrondiffrakciós vizsgálat beszámol a réz-ezüst rendszerben kialakuló szilárd oldatokról<sup>64,59,66</sup>, köztük szobahőmérsékleten létrejövő nagykoncentrációjú oldatokról is. A nagy párologtatási sebesség szintén növeli a réz és az ezüst keveredését, vagyis a szilárd oldat kialakulását<sup>66</sup>. Így az általam alkalmazott nagy, 1 nm/s párologtatási sebesség mellett már szobahőmérsékleten is valószínűvé válik a réz-ezüst homogén szilárd oldat kialakulása.

A rétegek nagyfeloldású mikroszkópiával általam feltárt szerkezete, ahol spinodális szétválás mechanizmusával háromdimenziós epitaxiás nanokompozit szerkezet jött létre 2-5 nm nagyságú zónákból, amelyek 10-30 nm-es átmérőjű egykristály oszlopokat építenek fel. Az irodalomban eltérő szemcseméret adatokat találhatunk az eutektikus összetételű réz-ezüst rétegekre vonatkozóan. Egyes tanulmányok 5-50 nm-es méretet állapítanak meg<sup>60,66,67</sup>, míg más cikkek a Scherrer formulára támaszkodva 2-5 nm-es tartományba teszik a szemcseméretet<sup>50,60,61</sup>. Sheng és munkatársai olyan szerkezetet írnak le a réz-ezüst rendszerben, ahol 20 nm-es egyfázisú szilárd oldat egykristályon belül 2 nm-es részekből álló mozaikos szerkezetet figyeltek meg<sup>54</sup>. A mozaikosnak nevezett szerkezet kialakulását kristályhibák, diszlokációk jelenlétének tulajdonították. A mérési eredmények különbözőségét jól értelmezhetjük, ha az eredményeket az általam feltárt szerkezettel összevetve feltételezzük, hogy az irodalom egyes mintáiban az oszlopméretet, míg más mintákban a zónák méretét jelölték meg szemcseméretként.

#### 4.1.4. A 10 at% ezüstöt tartalmazó réteg

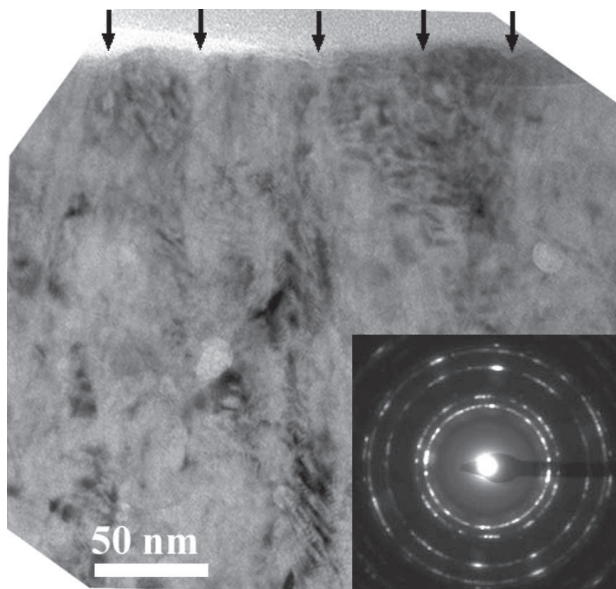
A 10 at% ezüstöt tartalmazó réteg keresztmetszetének TEM képe a 4.25a ábrán látható. A réteg rosszul kivehetően, de szintén oszlopos szerkezetet mutat, kismértékű felületi hullámokkal, amelyek megfelelnek az oszlophatárok menti mélyedéseknek. A sötét látóterű képen (4.25b ábra) a szerkezet oszlopos jellege jobban kivehető. Az oszlopok azonban nem mind a hordozóról indulnak, hanem a réteg kialakulása során egy részük növekedése a réteg belsejében befejeződik, s ezek tetején új oszlop alakú szemcse növekedése indul [T7]. Ez a növekedési mechanizmus megfelel a III zónás növekedésnek<sup>16</sup>, amit a kétkomponensű rendszerek esetében jellemző morfológiának tekinthetünk.



**4.25. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó, vastag rétegről készült világos (a) és sötét (b) látóterű keresztmetszeti TEM kép.

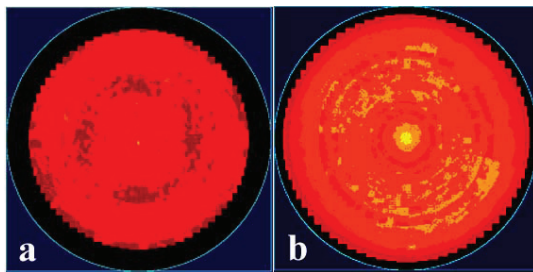
A rétegről készült nagyobb nagyítású képen (4.26. ábra) már jól megfigyelhetjük az oszlopokat. Láthatjuk, hogy méretük 50 és 90 nm közé esik. A szemcse/oszlophatárok azonban itt sem látszanak tisztán, ami arra utal, hogy szerkezetük eltér a klasszikus szemcsehatár szerkezettől.

A rétegről készült elektrondiffrakciós képen (4.26. ábra) csak az fcc réz fázis gyűrűi jelennek meg jól látható módon. A rétegben ugyan csak kevés (10 at%) ezüst található, de ekkora mennyiségű Ag megjelenése a diffrakciós képen már elvárható lenne. Alaposabb vizsgálat után igen halványan fel is fedezhetjük az Ag 111 reflexiókat is a diffrakciós képen (a 4.26. ábrán, a diffrakciós képen a legbelső halvány gyűrű). Az Ag reflexiók erősebb jelenlétének hiánya az Ag kis mennyiségén kívül azzal magyarázható, hogy az Ag fázis szemcséi, ha vannak, akkor nagyon kicsik lehetnek, illetve az Ag egy része, az eutektikus összetételű mintánál már látott módon, a rézbe beoldódva szilárd oldat formájában lehet jelen, így önálló fázisként a várhatónál kisebb mennyiségben jelenik meg (lásd. az előző fejezetet).



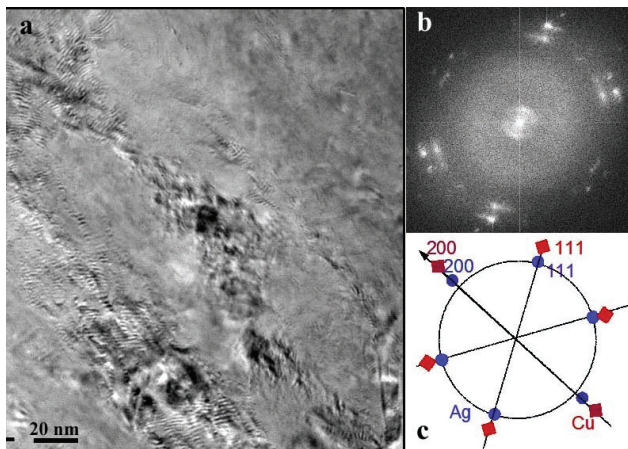
**4.26. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó rétegről készült nagyobb felbontású kép és elektrondiffrakció. Nyilak jelölik az oszlop alakú szemcsék határát.

A textúráról, az elektrondiffrakció alapján, első közelítésben azt mondhatjuk, hogy a Cu szemcsék krisztallográfiai textúrát nem mutatnak, vagy ez a textúra elég gyenge. A diffrakciós felvételt a ProcessDiffraction program<sup>99</sup> segítségével kiértékelve pontosabban meghatározhatjuk a réteg texturáltságának mértékét. A kiértékelés alapján a réz térfogatának 40%-a adódik  $\langle 111 \rangle$  textúráltnak [T9].



**4.27. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó rétegről készült röntgendiffrakciós Cu  $\langle 100 \rangle$  (a) és Cu  $\langle 111 \rangle$  (b) pólusábra.

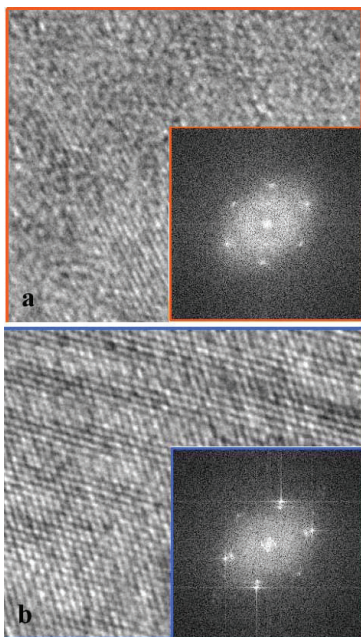
A rétegről készült röntgendiffrakciós pólusábra (4.27. ábra) szintén alátámasztja az  $\langle 111 \rangle$  textúra jelenlétét (mennyiségi információt a pólusábra nem tartalmaz). A textúra gyengeségére utal, hogy az  $\langle 100 \rangle$  irányok  $\langle 111 \rangle$  textúrának megfelelő eloszlása nem mérhető [T7].



**4.28. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó rétegről készült nagyfelbontású kép (a), a kép Fourier transzformációja (b) és annak szematikus kiértékelő ábrája (c).

Ha a szerkezetet nagyfeloldással vizsgáljuk (4.28. ábra), a jól körvonalazódó nagyobb szemcsék közötti tartományban moiré ábrák sokaságát figyelhetjük meg. Fourier transzformációt készítve (4.28b ábra) a rétegről, két egymáshoz képest epitaxiásan elhelyezkedő fázis jelenlétét figyelhetjük meg. A két fázist rézként és ezüstként azonosíthatjuk (4.28c ábra). A központi nyalábhoz közel megjelenő csaknem zárt körgyűrű azt is mutatja, hogy a moiré vonalak iránya változó lehet. Felmerül a kérdés, hogy hol helyezkedik el pontosan az ezüst a rétegben? Ha a réteg homogénebbnek tűnő részét közelebről megvizsgáljuk, akkor a Fourier-transzformáció alapján ezek a területek általában egy fázis, a réz jelenlétét mutatják csak (4.29a ábra). Egy moiré ábrát mutató területen viszont két fázis, réz és ezüst is jelen van (4.29b ábra), amelyek egymással epitaxiásan helyezkednek el. A rácsképből azt is láthatjuk, hogy a kristályszerkezet mindkét helyen jó, diszlokációt, más kristályhibákat (rétegződési hibák, zárványok, ikresedés) nem, vagy alig látunk. A nagyfeloldású vizsgálatok alapján

az ezüst szemcséket tehát főleg a nagyobb réz szemcsék határain, ill. a szemcsehatárok mentén réz-ezüst felhalmozódásokban találjuk meg.



**4.29. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó réteg homogénebb részéről (a) moiré ábrát mutató területről (b) készült rácsképp és Fourier-transzformáció.

A megfigyelt szerkezetet összevetve az egyensúlyi fázisdiagrammal, azt mondhatjuk, hogy a nagyobb Cu szemcsék jelenléte és az ezeket a szemcséket összekötő apró szemcsés eutektikum jelenléte megfelelne a várakozásoknak. Az általunk vizsgált szerkezetben a szemcsehatárokon lévő fázis pontos összetételét azonban a nagyobb szemcsékkel való átlapolás miatt analitikailag nem lehetett meghatározni. Az előző fejezetben látott eutektikus összetételű réteggel mutatott szerkezeti hasonlóság miatt is feltételezhetjük azonban, hogy az itt megfigyelt szemcsehatár menti réz-ezüst felhalmozódások eutektikushoz közeli összetételűek.

Összefoglalva a szerkezetre vonatkozó eredményeket: a Cu-10at% Ag tartalmú rétegek szerkezete III. zónás, oszlop jellegű, a növekedés irányában a keresztmetszetről

hosszabb méretű Cu szemcsékből áll, amelyek határain Cu és Ag fázist egyaránt tartalmazó kisebb szemcsék találhatók az eutektikushoz közeli összetételben. A Cu és Ag fázisok többnyire egymással epitaxiásan helyezkednek el, és a réteg gyenge <111> textúrát mutat.

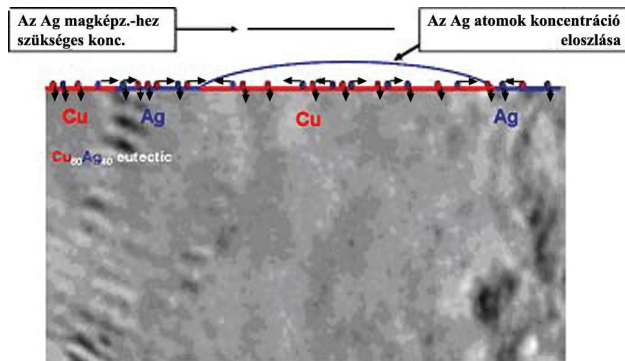
#### *Növekedési modell*

A réz és a 10 at% ezüst együttes párologtatásakor a hordozón kialakuló adatom rétegben a réz többségi komponensként lesz jelen. Az eutektikus réteghez hasonlóan a viszonylag alacsony növesztési hőmérséklet (20 °C) és nagy párologtatási sebesség (1 nm/s) következtében a hordozón sűrűn elhelyezkedő kis magok jönnek létre. Jelen esetben azonban a többségi réz tud hamarabb kritikus méretet elérő magokat létrehozni. Az ezüst atomok beépülése a növekvő magokba azonban elképzelhető, s ilyen módon ezüstöt tartalmazó, réz többségű szilárd oldat magok is létrejöhetnek.

Amikor a magok növekedése az eutektikus rétegnél leírtakhoz hasonlóan eljut a koaleszcencia stádiumba, megolvadva nőnek össze. Közben azokat az adszorbeált rétegben a környezetükben lévő ezüst adatomokat/magokat is beolvaszthatják magukba, amelyek a réz többségi magokhoz még nem tudtak kötődni. Feltételezhetjük, hogy a megolvadva összenövő magokból megszilárduláskor az egyensúlyi fázisdiagramnak (2.11. ábra) megfelelő fázisok kristályosodnak ki: maximum 5 at% ezüstöt tartalmazó nagy réz kristályokból és max. 13 at% rézet beoldott ezüst kristályokból fog állni az újrakristályosodott sziget. A réteg növekedése során folytatódik a folyadék szerű koaleszcencia, amelynek során a növekvő szigetek újra és újra megolvadva nőnek össze, s kristályosodáskor pedig mindig végbemegy a két fázis (a rézben és ezüstben gazdag egyensúlyi összetételhez közeli fázisok) szétválása. Az így létrejövő kristályok irányítottsága véletlenszerű lesz (mint az eutektikus rétegek hasonló növekedési szakaszában is).

Amikor a rétegnövekedés eljut odáig, hogy megszűnik a folyadékszerű koaleszcencia, akkor a megolvadás megszűnésével a fázisszétválás eddigi mechanizmusai sem tudnak már végbemenni. A végül kialakuló összefüggő réteg többségében véletlenszerű irányítottságú réz kristályokból fog állni, amelyeket helyenként kisebb réz és ezüst kristályok választanak el egymástól. A növekedés ezen kristályok felületén fog tovább folytatódni.

A réz kristályok felületére beérkező réz adatomok beépülnek a kristály rácsába, az ezüst atomok egy része pedig a felületen szegregálódik. Ezeket az adatomokat a növekedési lépcsők magukkal viszik (kinetikus szegregáció)<sup>106,107</sup>. A réz rácsba beépülni nem tudó ezüst atomok a lépcsőmozgás során feldúsulnak, ezáltal akadályozzák a lépcsők mozgását. A növekedési folyamat során végbemenő atomi mozgásokat a 4.30. ábra illusztrálja. Ez a mechanizmus biztosítja a rétegben létrejövő nagy réz szemcsék növekedését.



**4.30. ábra.** 10 at% ezüstöt tartalmazó rétegben létrejövő kinetikus szegregáció során az Ag és Cu adatomok eloszlása a felületen.

A növekvő réz szemcsék között versengő növekedés alakul ki, aminek hatására a kedvezőtlen irányban álló réz, ill. ezüst kristályok eltemetődnek és az  $\langle 111 \rangle$  irányítottágú kristályok fognak túlsúlyba kerülni. Ez vezet a rétegre jellemző textúra (4.27. ábra) kialakulására is.

A réz kristályok azonban nem nőnek végig a réteg teljes vastagságán, hanem növekedésük megáll, új szemcsék indulnak növekedésnek a felületükön, vagy mellettük, és a rétegben kialakuló  $\langle 111 \rangle$  textúra is kevésbé erős, mint amit korábban az eutektikus összetételű rétegeknél láttunk (4.2.§). Mi lehet ezeknek a szerkezeti jellemzőknek az oka?

Láttuk, hogy a rétegben jelenlevő textúra a versengő növekedés eredményeként, mint növekedési textúra jöhet létre. Így a réz kristályok vastagság menti növekedésének megszakadása egyben azt is eredményezi, hogy a textúrát létrehozó kristályok nem tudnak kellő mértékben érvényesülni és a textúra fejlődése elakad. Tehát a két jelenségnek, a textúra fejlődésnek és a kristálynövekedésnek, ugyanaz lesz a gátja.



A III. zónabeli morfológiák kialakulására jellemző a kristályok növekedését akadályozó és megállító felületi záró réteg létrejötte<sup>16</sup>. Az általunk vizsgált Cu + 10 at% Ag rétegben ilyen záróréteg létrejöttének az oka többféle lehet.

A rétegben a 4.26. ábrán nyilakkal jelölt szemcsehatár árkok megjelenése arra utal, hogy a réz szemcsék növekedése a szemcse belsejéből kifelé induló növekedési lépcsőkkel történik<sup>16</sup>. Ezek a lépcsők a kristályba be nem épülő atomokat (bizonyos beépüléssel számolnunk kell) a szemcsehatárok környezetébe sodorják, ahol a növekedési lépcsők mozgása megáll, és ezáltal hozzák létre a szemcsehatár árkokat<sup>16</sup>. Az összegyűlő idegen atomok a felületen saját fázist hoznak létre, amely megállítja a kristály növekedését.

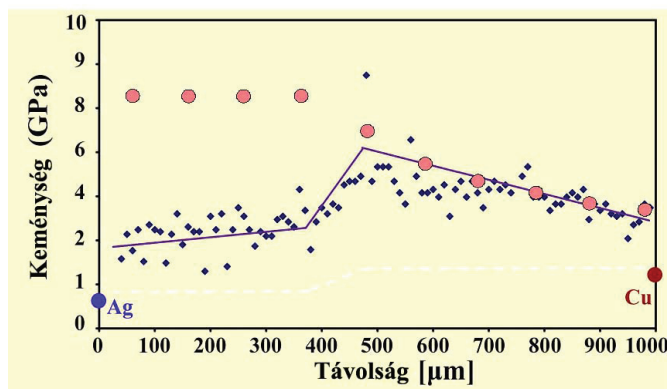
Az általunk vizsgált kétfázisú rendszerben természetes feltételezés lenne ezt a hatást az Ag fázis létrejöttének tulajdonítani. Ismert azonban, hogy pl. Ag/Cu polikristályos multirétegek növekedése esetén a két fém egymásra epitaxiásan nő fel<sup>111</sup>. Egy epitaxiális réteg pedig nem állítja meg a kristály növekedését, hiszen azon az eredeti (Cu) kristály növekedése epitaxiásan tovább folytatható. Így kell valamilyen egyéb hatásnak lennie, amely ezt az epitaxiát (esetenként) elrontja. Ebben a vonatkozásban csak a mindig jelenlévő oxigén hatását tudjuk figyelembe venni. Bár igaz, hogy a Cu oxigén-affinitása az Ag jelenlétében csökken<sup>108</sup>, mégis azt kell feltételeznünk, hogy a kialakuló Cu-oxid esetleg Ag-oxid<sup>112</sup> réteg az Ag/Cu epitaxia létrejöttét esetenként meggátolja. Ezáltal a Cu szemcsék növekedésének megállítása megvalósulhat.

Az előző fejezetben azt is láttuk, hogy a nagyobb (50-90 nm) réz szemcsék közötti tartományban apróbb szemcsékből egy kétfázisú tartomány jön létre (4.28. ábra). Ennek létrejötte az eutektikus fázis kialakulásával mutat leginkább analógiát. A szemcsehatár tartományába érkező Cu+Ag fluxusból, a kinetikai szegregáció következtében ide sodort Ag atomokból, valamint a növekvő Cu szemcse által elszívott Cu atomok hiányának következtében a szemcsehatárnál magas Ag koncentráció jöhet létre, amely lehetővé teszi az ezüstben gazdag szemcsék kialakulását. A magas ezüst tartalmú szemcsék kialakulásának hatására pedig az ezüst adatom koncentráció lecsökken, ami szintén hajtóerővé válik az ezüst diffúzióját illetően (4.30. ábra). Mindez megteremtheti annak lehetőségét, hogy az eutektikus összetétel esetére kidolgozott modellt (4.2.§) erre a tartományra is alkalmazzuk. Azaz, feltételezhetjük, hogy itt is a spinodális fázisszétválás mechanizmusa működik, egymással epitaxiás nanoszemcsés Cu-ben és Ag-ben gazdag 3D epitaxiás nanokompozitot eredményezve (4.28b és 4.29b ábra). Az

ennek a nanokompozitnak keretet szabó szemcseméret a moiré képek alapján 10-20 nm lehet, ezen a méreten belül történik a szétválás. De más szétválási lehetőségeket sem tudunk kizárni, például azt, hogy a nagy réz szemcsék határain keletkező szilárd oldat szétesése ezekben a kisméretű szemcsékben nem a spinodális szétválás útján, hanem már magképződéssel történik, az éppen aktuális összetételnek megfelelően (4.23. ábra).

#### 4.1.5. Cu-Ag rétegek szerkezetének és mechanikai tulajdonságainak kapcsolata

A Cu-Ag rétegek szerkezeti jellemzőinek részletes vizsgálata során szerzett ismereteket felhasználhatjuk a kombinatorikus mintán végzett nanoindentációs mérési eredmények értelmezéséhez is (4.31. ábra) [T1].



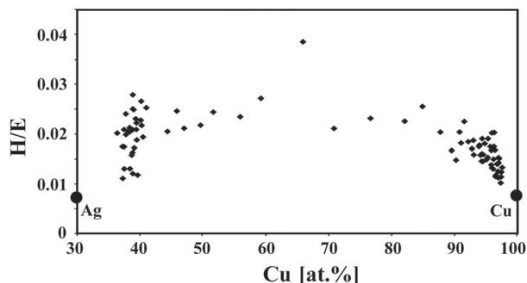
4.31. ábra. A kombinatorikus mintán nanokeményiség-mérés eredménye és a Hall-Petch szabály szerint várható keménységértékek (○).

A keménységgörbe értelmezéséhez fel kell használnunk a szerkezeti tulajdonságokról szerzett ismereteinket. Láttuk, hogy az ezüst mennyiségétől függően változik a rendszerben a szemcseméret: nagyobb ezüst tartalom esetén kisebb szemcseméret jellemző a rétegre. A szemcseméret és a keménység között a Hall-Petch összefüggés teremt kapcsolatot. Eszerint a keménység a szemcseméret gyökével fordítottan arányos. Ha ezt az összefüggést ábrázoljuk, feltételezve, hogy a szemcseméret lineárisan változik a csak réz, ill. a 60 at% ezüstöt tartalmazó rétegeknél

megfigyelt szemcseméretek között, akkor a 4.30. ábrán  $\circ$ -val jelzett görbét kapjuk eredményül. A kapott eredmény az 500 és 1000  $\mu\text{m}$  koordináta között jól illeszthető a mérési eredményekre. A mérés másik részét azonban, ahol néhány nm-nyi szemcseméret jellemző a rétegre, már nem írja le jól: a mért értékeknél jóval nagyobb, konstans keménység értéket jósol.

A szerkezet vizsgálata során láttuk, hogy a 10 at% ezüstöt tartalmazó réteg szemcsemérete 50-90 nm és az ezüst a szemcsehatárokon, ill. eutektikus összetételű, szemcsehatár menti kis szemcsékben helyezkedik el. Ez a szerkezet a keménység növekedését eredményezi: a szemcsehatárokon jelen levő ezüst, ill. eutektikus kis szemcseméretű fázis megakadályozza a diszlokációk/deformáció átjutását a réz-réz szemcsehatárokon, így a réteg nehezen deformálódik. Az ezüst tartalom növekedésével a szemcsehatáron elhelyezkedő eutektikus tartományok a rétegben egyre szélesebbek lesznek, míg eljutunk a 60 at%-os ezüsttartalmú rétegnél látott szerkezethez. Erre az összetételre jellemző a kis szemcseméret, a rétegen belüli nagy deformáció, sok (illeszkedési) diszlokáció,  $\langle 111 \rangle$  textúra, az ezüst-réz eutektikus 3D epitaxiás nanokompozit morfológia (4.1.3. §) és a szemikohereus fázishatárok. A mérés alapján itt a deformáció könnyebben megy végbe. Valóban, a jelen levő sok diszlokáció a szemikohereus fázishatárok és az  $\langle 111 \rangle$  textúra miatt könnyebben tud mozogni, és elképzelhető, hogy a kis szemcseméret miatt a deformáció szemcsehatár, vagy fázishatár menti csuszással jön létre. Mindkét mechanizmus működhet egyidejűleg.

A réteget nem csak a keménység, hanem a kopásállóság szempontjából is vizsgálhatjuk. A rétegek gyakorlati alkalmazása során a fellépő deformációhoz való alkalmazkodási képességet a keménység (H) és a rugalmassági modulusz (E) hányadosával lehet jellemezni<sup>34,35</sup>. A nanoindentációs mérés során az Oliver-Pharr módszer segítségével<sup>104</sup> a rugalmas moduluszt is meghatározhatjuk a kombinatorikus minta koncentráció gradiense mentén. A kapott értékek a keveredési szabályt követve az eutektikus összetételűtől a rézben gazdag területek felé haladva 100 és 170 GPa közé esnek (relatívan nagy szórást mutatva). A keménység és a rugalmas modulusz értékeket felhasználva kiszámítottam a kombinatorikus mintán a H/E értékeket is a koncentráció gradiens mentén (4.32. ábra). A kapott értékek 0,02 és 0,04 közé esnek majdnem a teljes összetétel-tartományban, s meghaladják mind a tiszta Cu-re  $(0,008)^{109}$ , mind a tiszta Ag-re  $(0,009)^{70}$  jellemző H/E értékeket.



4.32. ábra. A Cu-Ag nanokompozit rétegben a H/E paraméter összetételtől való függése.

A nanoindentációs mérések alapján megállapítható, hogy a Cu-Ag ötvözetek a komponenseiknél nagyobb keménységet és a H/E arány alapján várhatóan jobb kopásállóságot mutatnak. Az egyes tulajdonságok optimuma azonban nem ugyanazokba a tartományokba esik: Az ötvözet 20 at% Ag tartalomnál a legkeményebb, rugalmas modulusa a Cu tartalommal arányosan növekszik, míg a H/E arány a 10 – 55 at% Ag tartományban kedvező. Ennek alapján, a Cu-Ag ötvözetre alapozott lehetséges bevonat 10-20 at% Ag tartalom esetén lesz mechanikailag optimális. S az ilyen bevonat 50-90 nm átmérőjű, eutektikus kompozitba ágyazott oszlop-szerű Cu szemcsékből fog állni.

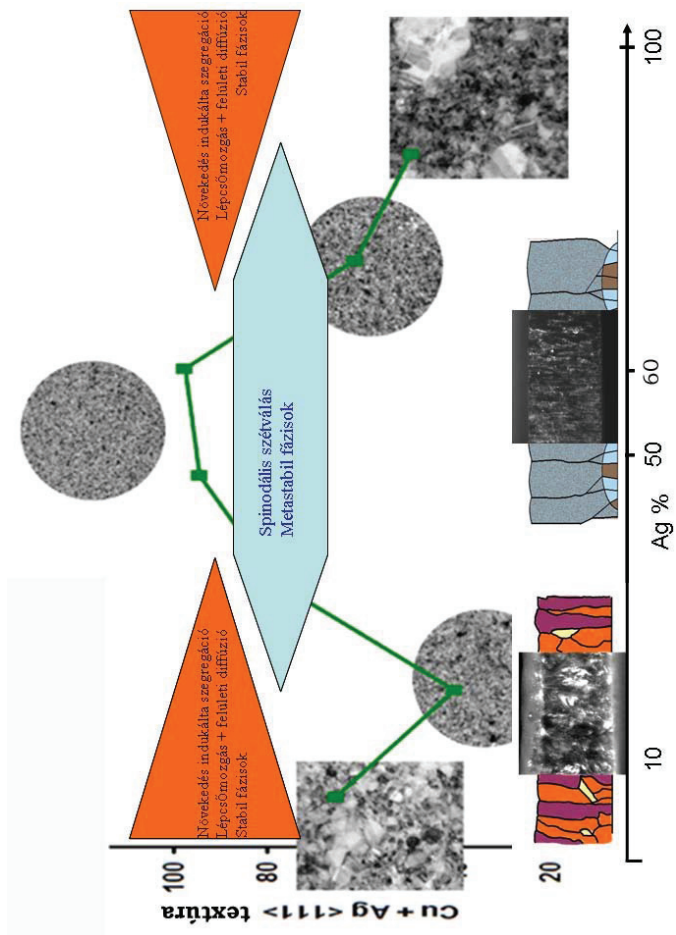
#### 4.1.6. A Cu-Ag rendszer szerkezeti és morfológiai változásainak összefoglalása szerkezeti zóna diagram formájában

A szerkezeti zóna diagramok segítségével az előállítás valamely paraméterének függvényében a morfológiát szokták ábrázolni (2.1.3.§). De általános törvényszerűségeket keresve a morfológia mellett akár más tulajdonságokat is ábrázolhatunk a diagramon. Ez azt jelenti, hogy az előállítási paraméterek, szerkezet, morfológia és fizikai tulajdonságok egy sokdimenziós zóna diagramot építenek fel, amelynek teljes, pontos ismerete nem lehetséges, különböző metszetei azonban meghatározhatók. Ebben a képben gondolkodva, a dolgozat Cu-Ag rendszere kapott egyes eredményei ilyen módon is összegezhetővé válnak.

A Cu-Ag modellrendszer szerkezeti zóna diagramjának a morfológia-koncentráció metszetében a rendszerben feltérképezett morfológiákat rajzolhatjuk fel. Az általam részletesen megvizsgált szerkezetek ugyan kiválasztott koncentrációértékekhez tartoznak, de a kombinatorikus mintákon kapott eredmények alapján megállapítható, hogy ezek között a tartományok között az átmenet lényegében folyamatosnak tekinthető. Ennek alapján a 4.33. ábrán látható módon ábrázolható a keresztmetszeti és laterális morfológia, ill. a textúra változása az összetétel függvényében. Hasonló szerkezeti zóna diagram metszetnek tekinthető a nanokeményiség összetétel függésének eredménye, amely ugyanebbe az ábrába helyezve megmutatja a nanokeményiség szerkezettől és morfológiától, valamint az atomi folyamatoktól való függését is.

Emellett, mivel a növekedési modellek felállításával a szerkezet-kialakulási folyamatok jellegét és szerepét is lényegében tisztázottnak tekinthetjük, egy olyan diagram metszet is készíthető, ahol egy rendszeren belül a növekedési és fázisszétválási mechanizmusok koncentráció-függését mutathatjuk be. A diagramot elemezve, levonhatjuk azt a következtetést is, hogy a Cu-Ag ötvözetrétegek szerkezete/morfológiája két szétválási folyamat: a kinetikai szegregáció és a homogén szilárd oldat kialakulása és annak spinodális úton való szétválása közötti, az Cu/Ag aránytól függő versenyének a következménye. Kis Cu/Ag arányok esetén (kb. 10 at% Ag tartalom alatt) a morfológia kialakulásának és a fázisszétválásnak a fő folyamata a kinetikai szegregáció, míg az eutektikushoz (60 at% Ag) közeledő összetételek esetében a szilárd oldatok növekedése és spinodális szétválása válik uralkodóvá. Ez az eredmény új megvilágításba helyezi a két(több) fázisú vékonyrétegek szerkezet-kialakulásának értelmezését, hiszen ismereteink szerint először állít fel olyan modellt ahol a morfológia kialakulása az összetétel függvényében különböző atomi mechanizmusok által valósulhat meg.

A fent felvázolt modellt ugyan egy rendszerre vonatkozóan (Cu-Ag) határoztam meg, kialakulásához azonban a többi (Al-Sn és a dolgozatban nem szereplő Cu-In) és a Cu-C, valamint a Al-C rendszereken szerzett tapasztalatok is hozzájárultak és viszont. Így tehát a Cu-Ag rendszerre bemutatott és ebben a munkában legteljesebb mértékben kidolgozott szerkezeti zóna modell meghatározó módon hozzájárulhat más rendszerekre vonatkozó, hasonló ismeretek kutatásához is.

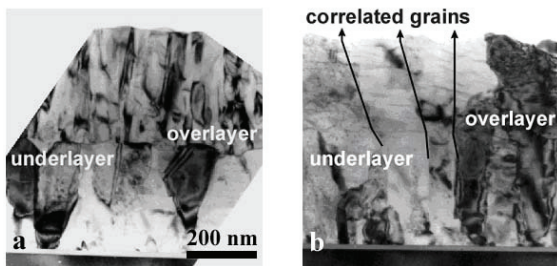


4.33. ábra A Cu-Ag vékonyrétegek szerkezeti zóna modelljának egymás fölött elhelyezett metszetei a szerkezet (keresztmetszet, laterális nézet), a textúra (zöld vonallal jelölve) és a növekedési folyamatok összetétel függését mutatják.

#### 4.1.7. Szerkezet-kialakulás Al-Sn vékonyrétegekben

Az Al-Sn vékonyrétegek szintén a fém-fém kompozitok közé tartoznak. A rendszer korábbi vizsgálata során, az irodalomban önszerveződő lamellás Al kristályok növekedését figyelték meg<sup>73,76</sup>. A jelen kísérletek célja az önszerveződő módon létrejövő lamellás szerkezet növekedési mechanizmusának feltárása volt. A kísérletsorozatban kis mennyiségű ón hatását vizsgáltuk Al rétegek növekedésére 180 °C növesztési hőmérsékleten. Kétféle módon készültek rétegek. Mindkét esetben polikristályos Al rétegre, mint hordozóra 10 nm vastagságban ónt vittünk fel. Mivel az ón Stranski-Krastanov növekedési módon növekszik, így egy nagyon vékony felületi réteg létrehozása után 3D szigeteket alkot az Al réteg felületén<sup>74,77,78</sup>. A kísérletek egy részében az így létrejött felületet 180 °C-on (120 s-ig) oxidáltuk, s úgy növesztettük tovább a réteget, míg a többi kísérletben az oxidáció kihagyásával vittünk fel további 400 nm Al-ot az alsóbb rétegekre. A kialakuló szerkezetet és annak morfológiáját keresztmetszeti mintákon TEM-mel vizsgáltam.

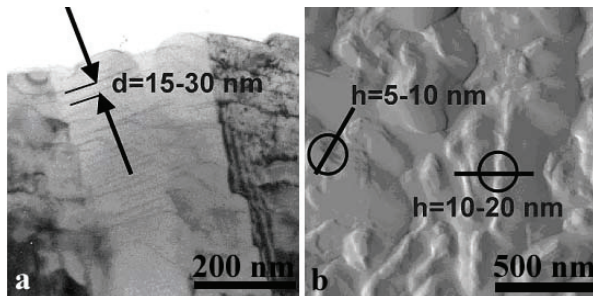
Az oxidáció hatására az első Al réteget borító Sn felületén záró oxidréteg alakult ki, amelyen a második Al réteg az ismétlődő magképződésnek megfelelő mechanizmussal<sup>107</sup> növekedett (4.34a ábra). A második Al réteg szerkezetében nem találunk az ón adalékolás hatására utaló jeleket, nem tartalmaz ónt.



**4.34. ábra.** Az egymásra növesztett Al rétegek szerkezete az ón szigetek közötti tartományban, oxidált határfelület esetén (a) oxidáció nélküli határfelület esetében (b).

A második kísérletsorozatban, amikor a második Al réteg növesztése az ón felvitele után azonnal, az oxidációs lépés kihagyásával ment végbe, a réteg morfológiája lényegesen megváltozott. A másodikként növesztett Al réteg szerkezete az első Al réteg szerkezetének a folytatásaként alakult ki, megőrizve az eredeti versengő növekedést

(4.34b ábra). A két réteg között nem volt detektálható határfelület. EDS analízissel a második Al rétegben is sikerült ónt kimutatni, ami arra utal, hogy az ón megőrizte mozgékonyágát és a második Al rétegbe diffundált. Ez utóbbi hatás következményének tekinthetjük az Al kristályokban megjelenő lamellás növekedést is (4.35. ábra).



**4.35. ábra.** A második Al rétegben megjelenő növekedési lamellákat mutató TEM keresztmetszeti kép (a). A réteg felületi morfológiáját mutató AFM felvétel (b).

Az ón a felületre szemcsehatár diffúzió segítségével juthat fel, és mivel az Al-ban nem oldódik, nem épül be a növekvő Al szemcsékbe, hanem szegregálódva végig a növekedési felületen marad. Feltehetően a növekedési lépcsők mentén felhalmozódik, nagy mozgékonyága miatt azonban a lépcsők mozgékonyágát jelentősebben nem akadályozza. A maradékgázokból a felületre jutó oxigén atomok azonban, amelyek szintén az Al növekedési lépcsőkkel mozognak, az ónt oxidálják, s létrejöhetnek az oxid fázis magképződésének feltételei. Ennek akkor nagy az esélye, ha az ón és oxigén atomok koncentrációja a felületen nagyjából egyenlő. Ekkor a felületen mindenütt ón-oxid szigetek keletkeznek, ezzel magukba beépítve a jelen levő oxigént és ónt. Az ón-oxid, mint azt az első kísérletsorozatnál láthattuk, akadályozza az Al kristály növekedését (4.34a ábra), ezért ezeken a helyeken az Al kristály nem tud tovább nőni. Az ón-oxid szigeteket a növekedési lépcsők megkerülik, így megmarad a növekvő Al kristályok egykristály szerkezete. A jelenség és az ezzel kapcsolatos felületi morfológia (4.35b ábra) megfelel a Cu-O rendszerben tapasztaltnak (4.4. ábra). Az Al kristály továbbnövekedése során a szemcsehatár diffúzióval felületre jutó ón szegregációja folytatódik és a megfelelő ón és oxigén koncentráció elérésekor az ón-oxid magképződése ismét végbemegy. S így az ón-oxid szigetek rétegei hozzák létre az Al kristályok lamellás szerkezetét.



A lamellák képződése meghatározott vastagságoként mehet végbe. Ez a vastagság, egyszerű oxidációs modellt feltételezve, lényegében megfelel egy ön-oxid monoréteg kialakulási idejének. A lamella vastagságára (d) kapott eredmény:

$$d=N(2\pi mk_B T)^{1/2}(R/p)$$

ahol R az Al réteg növekedési sebessége, m az Al atom tömege,  $k_B$  a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, p pedig a nyomás a rendszerben. A megfelelő adatokat behelyettesítve  $d=16\text{ nm}$  -t kapunk, ami megfelel a keresztmetszeti felvételen mért lamella vastagságnak (15-30 nm, 4.35a ábra).

Az Al-Sn rendszerben tehát a két komponens/fázis (Al és Sn) szétválásának kinetikáját teljes egészében a kinetikai szegregáció kereteiben értelmezhetjük, ehhez járul a szegregálódó Sn oxidációja. A periodikus oxidáció vezet az önszerveződő, lamellás szerkezet kialakulásához [T3]. A létrejövő morfológia pedig megfelel a kétfázisú rendszerekre feltételezett szerkezeteknek.

## 4.2. Fém-szén vékonyrétegek

A fém-szén rendszerek érdekessége, hogy olvadáspontban és kötéstípusban is lényeges különbséget mutató komponensekből állhatnak, ami meghatározó módon befolyásolhatja a növekvő szerkezetek kialakulási mechanizmusát. Az Al-C és Cu-C rendszerek vizsgálatával, a vékonyrétegek tribológiai tulajdonságait befolyásoló szerkezeti tényezők megértését célul kitűző együttműködésekbe kapcsolódhattam be.

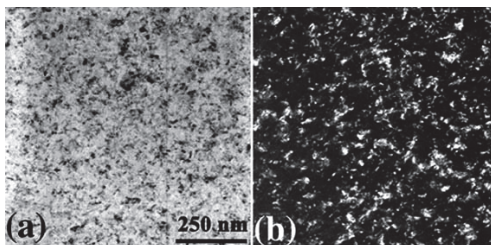
### 4.2.1. Al-C rétegek

Az Al-C rendszer fontos jellemzője, hogy az Al karbidképző tulajdonságú fém. Al többlet esetén azonban megvalósul a rétegek kétfázisú jellege, és a rendszer vizsgálata lehetőséget nyújt két alapvetően különböző olvadáspontú fázis együttes növekedésének a vizsgálatára.

A réteget 25 at% C és 75 at% Al együttes DC magnetron-porlasztásával állítottuk elő szobahőmérsékleten. Ezen a hőmérsékleten az Al (önálló fázisként) a növekedés kezdeti szakaszában jelentős folyadék-szerű koaleszenciát mutat. Az Al-karbidról magas olvadáspontja miatt (~2200 °C, 2.19. ábra) ezt nem tételeztük fel. Így

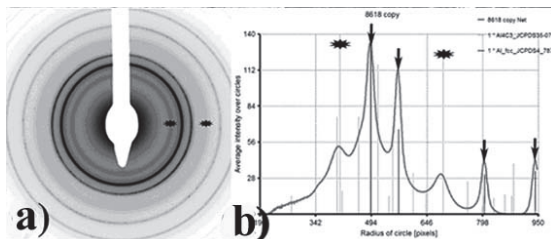
az eltérő viselkedés miatt arra lehet számítani, hogy a keletkező két fázis morfológiailag elkülönül egymástól.

Vékony ( $t < 50$  nm) rétegekről készült laterális TEM felvételeken látható, hogy a rétegben nanoszemcsés és kétfázisú szerkezet jön létre. A laterális szemcseméret a 25 nm vastag rétegben 5 nm alatti, amint ezt a világos és sötétlátóterű képek egyaránt mutatják (4.36. ábra).



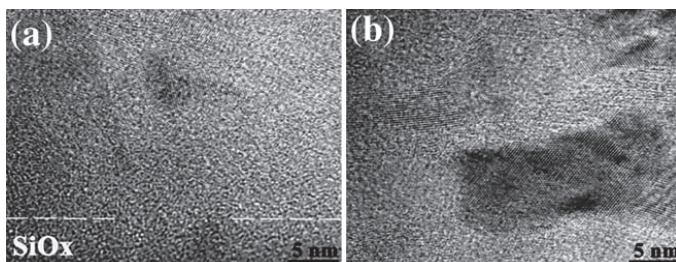
**4.36. ábra.** 25 nm vastag Al-C mintáról készült világos (a) és sötét (b) látóterű, laterális TEM felvétel.

A karbid fázist ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) azonban a laterális TEM képek segítségével nem lehet elkülöníteni az Al-tól, szemcseméretük lényegében azonosnak tűnik. A diffrakciós felvételek azonban egyértelműen jelzik a karbid fázis jelenlétét. A diffrakciós kép kiértékeléséből is az látható, hogy a diffrakciós vonalak szélessége a két fázis esetében nem tekinthető egészen azonosnak: a 4.37. ábrán a csillaggal jelölt vonalak tartoznak a karbid ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) fázishoz, ezek a vonalak valamivel szélesebbek, mint az Al fázis vonalai. Vagyis a karbid szemcseméretének kisebbnek kell lennie az Al szemcséinél.



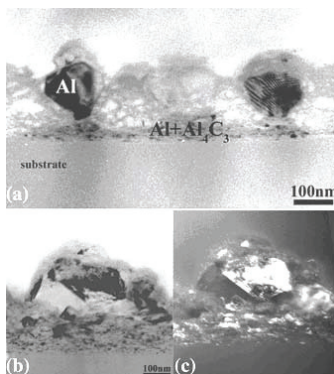
**4.37. ábra.** 25 nm vastag Al-C mintáról készült határolt területű diffrakciós felvétel (a) és annak kiértékelése (b) mutatja az Al és az  $\text{Al}_4\text{C}_3$  fázis jelenlétét. Ez utóbbi diffrakciós vonalait \* jelzi.

Vastagabb rétegek hordozó közeli részéről készült nagyfelbontású felvételen a kristályos szemcsék mellett amorf fázis jelenlétét is megfigyelhetjük (4.38. ábra). Ez alapján a szerkezet legalább háromfázisúnak kell lennie: Al,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  és az amorf fázis, ami amorf C és/vagy amorf  $\text{Al}_4\text{C}_3$  található a rétegnek ezen a részén.



**4.38. ábra.** A hordozóhoz közeli kompozit tartomány nagyfelbontású elektronmikroszkópos képe, közvetlenül a hordozó felületénél (a) és 50 nm távolságra a hordozótól a rétegben (b). A képben látható rácssíkok a kompozit Al kristályainak felelnek meg.

A növekedés későbbi szakaszait 200 nm vastag rétegeken készült keresztmetszeti mintákon vizsgáltam (4.39. ábra).

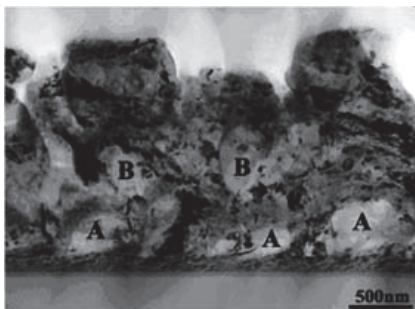


**4.39. ábra.** Együtt kondenzációval előállított 200 nm vastag Al-C réteg keresztmetszeti elektronmikroszkópos képe. Nagy Al kristályok és  $\text{Al-Al}_4\text{C}_3$  nanokompozit együttes növekedése (a). Világos látóterű (b) és sötét látóterű (c) felvételek mutatják a nagy Al kristályok polikristályos szerkezetét és szemcseméretét.

A növekedés kezdeti szakaszában (a réteg hordozóhoz közeli részén) itt is előáll a vékony rétegekben megismert  $\text{Al-Al}_4\text{C}_3$  kompozit szerkezet (4.36. ábra), amely keresztmetszetben látható és vastagsága elérheti az 50-100 nm-t. Az igazán érdekes morfológiai formát azonban a réteg felső felében megjelenő nagyméretű kristályok mutatják. Ezek 100-500 nm-es Al kristályok (4.39. ábra) amelyek nem egykristályok, hanem inkább polikristály jellegűek. Erre utal a 4.39a ábrán látható moiré a jobb oldali nagy Al szemcsében, és ezt bizonyítják a 4.39b és c ábrán a világos és sötétlátóterű képek is. Felmerül a kérdés, hogy hogyan alakulhattak ki ezek a nagy kristályok, hiszen a kezdeti rétegnövekedési jellemzők alapján (4.36. ábra) nanoméretű szemcsméretet és többé-kevésbé homogén morfológiát várnánk a rétegben?

A növesztés során a felületre érkező fluxus Al többletet mutat. A réteggépülés során az  $\text{Al}_4\text{C}_3$  kialakulása leköti a felületre érkező Al és C egy részét. A maradék Al-ból létrejönnek a nm méretű Al kristályok és a maradék szén, ha van, képezhet egy amorf bevonatot a növekedő kristályok felületén. Amint a bevonat lezárja a kristály növekedését, vagy maga nő tovább, vagy ismétlődő magképződéssel új fázis alakulhat ki rajta. Ez alapvetően attól függ, milyen a fázisok növekedési mechanizmusa<sup>113</sup>. Az Al minden esetben idegen, (nem Al) hordozón 3D (Volmer-Weber) növekedési mechanizmust mutat. A szénről tudjuk, hogy növekedése általában 2D (Frank-van der Merve) típusú, már amennyire ez a megnevezés amorf fázis esetében alkalmazható. Az  $\text{Al}_4\text{C}_3$  növekedése kristályos fázisban szintén bizonyosan a 3D mechanizmust mutat, amorf fázisban a 2D mechanizmust gondoljuk inkább megvalósulni.

Mivel a C-C kötések erősebbek, mint a Al-C kötések, ha valahol a-C fázis tudott létrejönni, az gyorsan kivonhatja a C-t az adatomok rétegéből. Ezáltal a felületi Al koncentráció megnő, ami az Al gyors magképződéséhez vezethet az addigra (majdnem) folyamatos amorf szén zárórétegen (amelynek vastagsága elegendő ha 1-2 monorétegni). Az amorf hordozón növekvő Al szemcsék a folyadékfázisú koaleszcencia mechanizmusával jelentős mértékben megnövekedhetnek. Növekedésüket elősegíti a kondenzációból közvetlenül és az adatom rétegből diffúzióval érkező Al atomok járuléka is. Mivel az Al mozgékony a felületen (a nagy Al kristályok távolsága 100-200 nm (4.39. ábra), ami a diffúziós hosszkn kb. kétszerese), az Al kristályok megjelenésével lecsökken az Al atomok koncentrációja az adatom rétegben.



**4.40. ábra.** 1,5  $\mu\text{m}$  vastag Al-C kompozit réteg keresztmetszeti elektronmikroszkópos képe. A képen látható a nagy Al szemcsék önszerveződő réteges elhelyezkedése, az alsó réteget az A-val, a második réteget a B-vel jelölt kristályok alkotják.

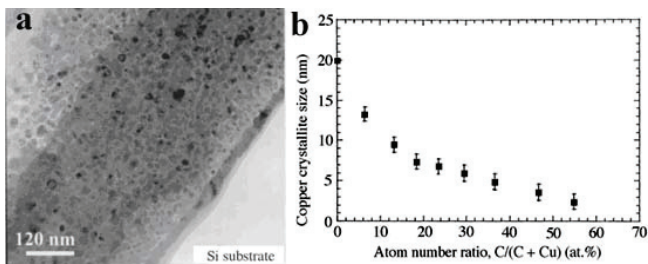
De vajon mi akadályozza meg a nagy Al kristályok még nagyobbra növekedését? A növekvő Al szemcsék koaleszcenciájának mechanizmusa egy bizonyos méret elérése után megváltozik: a folyadék fázisú koaleszcencia leáll, s helyébe a szilárd fázisú összenövés lép. Ezáltal állandósul az Al szemcsék felülete, amely a növesztés során beérkező fluxusnak van kitéve. Az ezekre az Al kristályokra érkező fluxus Al komponense beépül az Al kristályokba. A C komponens azonban sokkal kisebb mozgékonyassággal rendelkezik, nem tudja elhagyni az Al kristályok felületét és ott egy amorf C zárórteget hoz létre. Ezzel olyan feltételek állnak elő, amelyek során a növekedési folyamatok újraindulhatnak, és amely a párologtatás kezdetén is volt: amorf hordozóra érkezik egy Al+C fluxus, és az ebből való növekedés megismétli a fentiekben leírt folyamatot. Így, a vastagabb rétegekben a nanokristályos és nagy Al szemcséket tartalmazó rétegeknek egymást „periodikusan” váltogatva kell megjelenniük, létrehozva ezáltal egy önszerveződéssel kialakuló multiréteg-rendszert. Ennek példáját mutatja a 4.40. ábra.

A modell természetesen kissé egyszerűsítve, de úgy gondoljuk, hogy a jelenlegi ismereteket a Al-C rendszerre alkalmazva, helyesen írja le az önszerveződéssel létrejövő többrétegű szerkezet kialakulását.

#### 4.2.2. Cu-C rétegek

A Cu-C rétegeket mikrohullámú plazmával támogatott, hibrid porlasztó rendszerben állítottuk elő, ahol a szén forrása a gáztérbe (Ar) beengedett acetilén ( $C_2H_2$ ) vagy metángáz ( $CH_4$ ) volt (3.1.3§). A növekedési sebességek 15-30 nm/min között változtak a porlasztó gáz összetételének függvényében (0-100% Ar). A rétegek vastagsága 400-800 nm volt. Az előállított rétegek szerkezete és összetétele a porlasztógáz összetételétől és típusától függött.

Azokban a rétegekben, amelyekben a szén komponens forrása az acetilén gáz volt, a széntartalom az acetilén koncentrációjának változásával 10-90 % között nőtt. Az acetilén jelentős H tartalma miatt a rétegekbe H is beépült: a H/C arány 0,4-0,5 közöttinek adódott a porlasztógáz összetételétől függetlenül. A rétegek minden összetétel esetén hasonló morfológiát mutattak. A jellemző szerkezetet a 15 at% szén tartalmazó réteg keresztmetszeti TEM képen láthatjuk (4.41a ábra). A szerkezet amorf szén mátrixba ágyazott globuláris Cu szemcsékből áll, amelyek mérete <20-40 nm (4.41b ábra). A szemcsék között a mátrix vastagsága néhány nm körüli.



**4.41. ábra** Tipikus TEM keresztmetszeti felvétel a 20% acetilént tartalmazó porlasztógázban növesztett rétegről (a). A Cu/a-C:H kompozit rétegek legkisebb Cu szemcséinek méretfüggése a réteg széntartalmának függvényében (b).

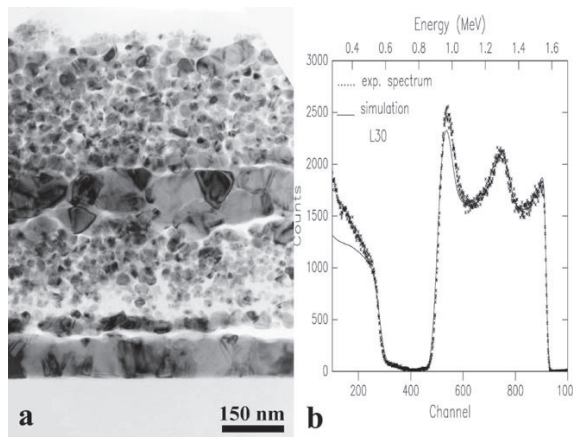
A rétegekre jellemző, hogy a Si hordozó felületén kialakul egy 20-25 nm vastag majdnem tiszta Cu alréteg (4.41a ábra). E réteg keletkezésének oka nem tisztázott, de származhat pl. a kondenzációs tényezők különbözőségéből: ismert, hogy a szénatomok jól reflektálódnak az üveg felületéről, és ebben a kísérletben a hordozó (természetes Si-oxid) ilyen típusú felületnek tekinthető, míg a Cu kondenzációs tényezője gyakorlatilag 1-nek vehető. A beágyazott fázisként megjelenő kristályokat fcc Cu-ként azonosítottuk

minden összetétel-tartományban, Cu-C kémiai vegyület nyomára a rendszerben nem akadtunk. A röntgendiffrakciós vonalszélesség alapján meghatározott szemcseméret (Scherrer képlet) elfogadható egyezést mutat a TEM mérésével (4.41b ábra). A széntartalom növekedésével a rétegekben a szemcseméret csökken. A 4.41a ábrán bemutatott réteg esetében a röntgenes eredmény 7 nm szemcseméretet ad, ami a legkisebb beágyazott Cu szemcsék méretének felel meg. A Cu fázis rácsállandója lényegében megfelel a tömbi értéknek, és nem függ a gáz/réteg széntartalmától. Ebből is azt a következtetést lehet levonni, hogy a Cu részecskék nem tartalmazhatnak jelentős mennyiségű oldott komponenst (pl. szén).

A kialakuló morfológia leírása mellett célunk annak kialakulási mechanizmusát is feltárni. Jelen esetben valószínűsíthető, hogy a szén és a Cu szétválása már a magképződés során megtörténik. A magképződés a Cu kristályok kialakulásával indul és létrejön a felületi, gyakorlatilag folytonos 20-25 nm vastag Cu réteg. Ezt a réteget lezárja a rá kondenzálódó C, amelyen a Cu ismétlődő magképződése megy végbe. A felületre érkező C atomok periodikusan bevonják a kialakuló Cu szemcséket és a bevonat felületén folyamatosan újraképződő Cu létrehozza a 4.41a ábrán is bemutatott szerkezetet.

Azokban a rétegekben, amelyeknél a szén komponens forrása a metán gáz volt, a széntartalom a metán gáz koncentrációjának növekedésével 10-50 % között változott. A H/C arány a rétegekben a metán és acetilén esetében lényegében azonosnak adódott. A legjelentősebb szennyező az oxigén volt, ennek mennyisége eléri a 20 at%-ot is (NRA, nuclear reaction analizisből kapott eredmény alapján). Különösen a felület közelében mértünk sok oxigént, ami azonban külső szennyezés-hatásokra utal. A Cu<sub>2</sub>O jelenlétét a röntgenes és elektrondiffrakciós mérések is kimutatták.

A rétegekre jellemző szerkezet látható a 4.42a ábrán. A TEM keresztmetszeti képen láthatjuk, hogy a mintában összefüggő Cu alrétegek és Cu-C kompozit alrétegek váltakoznak. A rétegek vastagság menti inhomogenitását az RBS (Rutherford Back Scattering) mérések is jelzik (4.42b ábra). A mérések alapján a rétegek Cu tartalma változik, oszcillál a réteg vastagsága mentén. A 800 nm vastag rétegekben pl. 2-3 oszcilláció figyelhető meg. Az RBS spektrum pontjai a mért értékek, a bejelölt görbe pedig a szimulációs számítás eredménye. A szimulációhoz az adatokat a TEM keresztmetszeti felvételből (4.42a ábra) nyertük.



**4.42. ábra** Tipikus TEM keresztmetszeti felvétel (a) és az RBS mérés eredménye (b) a 30% metánt tartalmazó porlasztógázban készült mintáról. Az RBS spektrum mutatja a Cu tartalom oszcillációit, amelyek jól láthatók a TEM felvételen is: gyakorlatilag tiszta Cu alrétegek és Cu-C kompozit alrétegek formájában.

A 10-50 % metán tartalmú porlasztógázban növesztett rétegek növekedési morfológiájának kialakulására az Al-C-nél már bemutatott növekedési modell jól alkalmazható. Az önszerveződő módon kialakuló alrétegek létrejöttében itt is fontos szerepet játszik a C és Cu atomok kondenzációs tényezőjében és felületi mozgékonyágában mutatkozó jelentős különbség, illetve a fázisok növekedési módjának különbözősége. A szén mátrix növekedését tekinthetjük 2D mechanizmussal megvalósulónak, míg a Cu növekedése biztosan a 3D (Volmer-Weber) modellt követi. A morfológia kialakulásában jelentős szerepet játszik a folyadék típusú koaleszcencia, és ennek mértéke meghatározza a kialakuló Cu szemcsék méretét. Kis eltérések a Cu/C beérkezési arányokban jelentősen befolyásolhatják a koaleszcencia előrehaladását a C gátló hatásának különböző érvényesülése miatt.



## 5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kétkomponensű vékonyrétegekben önszerveződő módon létrejövő nanoszerkezetek megértésének fontos kulcsa lehet a fázisszétválaszi folyamatok feltérképezése. A dolgozatom tárgyául szolgáló kétkomponensű kompozit vékonyréteg rendszerekben különböző szerkezet típusok kapcsán tanulmányoztam a szétválaszi folyamatokat. A szilárd fázisban nem keveredő komponensek egyidejű kondenzáltatásával kialakuló rétegekben a fázisok kialakulására két fő fázisszétválaszi modell ismert: a kinetikai szegregáció és a spinodális szétválás.

A Cu-Ag, Cu-C, Al-C és Al-Sn rendszereken bemutattam, hogy a kinetikai szegregáció milyen, alapvetően különböző szerkezet típusok kialakulásához vezethet. A többségi fázis felületén végbemenő folyamat a szegregált komponens feldúsulásához és a második fázis magképződéséhez vezet. Ilyen módon az oxigénnel szennyezett Al-Sn rendszerben az Al kristályok lamellás növekedése jön létre. Az Al-C és Cu-C rendszerekben a kétdimenziósan növekedő kovalens amorf vagy nanokristályos (a-C, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) fázisok a fém komponens elkülönüléséhez vezetnek, aminek önszerveződő réteges szerkezetek kialakulása lehet az eredménye. Ugyanakkor a Cu-Ag rendszerben ~5-20 at% Ag ill. Cu tartalom esetén bimodális szemcseméretű nanokompozit növekedése valósul meg.

A Cu-Ag rendszerben sikerült először egy a kinetikai szegregációval versengő, másik fázisszétválaszi folyamatot is egyértelműen elkülöníteni és kimutatni. A spinodális szétválás a növekvő réteg térfogatában megy végbe és az együttes kondenzáció során létrejövő metastabil szerkezetek nano-skálájú szétválását eredményezi.

Elsőként sikerült kimutatnom, hogy a különböző típusú fázisszétválaszi mechanizmusok egyazon anyagrendszerben, az összetételtől függően együttesen és önállóan is a szerkezet-kialakulás fontos szereplői lehetnek. Megmutattam, hogy ezek a szétválaszi folyamatok a Cu-Ag rétegrendszerben azonos előállítási hőmérsékleten alapvetően különböző szerkezet-típusok kialakulásához és ettől függően más fizikai tulajdonságokhoz (nanokeménység) vezetnek. Az eredmények alapján erre a rendszerre egységes szerkezeti modellt alkottam, amely hozzájárulhat más rendszerekre vonatkozó, hasonló ismeretek kutatásához is.

## 6. SUMMARY

The mapping of the phase separation processes can be an important key of the understanding of selforganized nanostructures in two component films. In thin film composites, serving as subject of my dissertation, I have studied the phase separation processes in diverse structures and morphologies. For the phase separation there are two known models in multiphase thin film systems formed by simultaneous condensation of their components non-mixing at equilibrium conditions: the kinetic segregation process and spinodal decomposition

For the Cu-Ag, Cu-C, Al-C és Al-Sn thin films I have shown that kinetic segregation processes may lead to basically different and unexpected morphologies. The processes taking place on the growth surface of the majority phase can lead to the accumulation (segregation) of the minority component and consequently to the nucleation of a second phase. In this way in the Al-Sn system, contaminated by oxygen lamellar growth of the Al crystallites occurs. In the Al-C and Cu-C systems the covalent amorphous or nanocrystalline phases (a-C,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ) growing in 2D mode lead to the segregation of the metallic component resulting in selforganized formation of layered structures. At the same time in the Cu-Ag system at ~5-20 at% Ag or Cu concentration a bimodal grain size nanocomposite forms. In the Cu-Ag system besides of the kinetic segregation process I could first identify another phase separation process. This process takes place in the bulk of the film and was identified as spinodal decomposition.

I was likely to show first the simultaneous existence of different phase separation mechanisms – alone or in common action, depending on the film composition- in the same system, namely in the co-deposited Cu-Ag thin films. I have shown that these phase separation processes can lead to quite different structure and consequently different properties (e.g. nanohardness) in films grown at the same temperature but different composition. On the basis of the results I have constructed a complex structural model for the Cu-Ag composite films which can contribute to the revelation of similar knowledge in other systems as well.

## 7. FÜGGELÉK

### 7.1. Saját publikációk

- [T1] F. Misják, P.B. Barna, A.L. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti, Gy. Radnóczy  
Structure and mechanical properties of Cu–Ag nanocomposite films,  
*Thin Solid Films* 516 (2008) 3931-3934.
- [T2] G. Radnóczy, Zs. Czigány, K. Sedláčková, Gy. J. Kovács, F. Misják  
Structure and Physical Properties of Nanocomposite Coatings,  
Proc. of ICM-2006, Stara Lesna  
*Nanopages 1* (2006) 241–252.
- [T3] C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, C. Tomastik, P.B. Barna, A. Kovács and F. Misják  
Solid state diffusion of Sn in polycrystalline Al films,  
*Thin Solid Films* 433 (2003) 97-10.
- [T4] D. Biro, A. Kovács, F. Misják, P.B. Barna  
Self-organised formation in co-deposited Al-C films,  
*Surface Coatings Technology* 180-181 (2004) 425-428.
- [T5] Y. Pauleau, F. Thiéry, P.B. Barna, F. Misják, A. Kovács, S.N. Dub, V.V. Uglov, A.K. Kulesov  
Nanostructured copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by  
microwave plasma-assisted deposition process from acetylene-argon gas mixtures,  
*Rev. Adv. Mater. Sci.* 6 (2004) 140-149.
- [T6] F. Misják, P.B. Barna, G. Radnóczy  
Effect of In, Ag and oxygen on the structure formation of polycrystalline copper films  
Proc. 7th Multinational Congress on Microscopy, Portoroz, Slovenia., ed. by M. Ceh, G.  
Drazic, S. Fidler, Slovene Soc. for Microscopy (2005) 173-174.
- [T7] F. Misják, Z.E. Horváth, P.B. Barna, G. Radnóczy  
Development of texture and morphology in Cu-Ag thin nanocomposite films on Si  
Proc. of IVC-17/ICSS-13 and ICN+T2007 Congress. Stockholm, 2007 in  
*Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008) 082008.
- [T8] F. Misják, P. B. Barna, G. Radnóczy  
Formation of ordered solid solution during phase separation in Cu-Ag alloy films in EMC  
2008, vol II (ed. Richter S and Schwedt A) Springer-Verlag Berlin (2008) 389-90.
- [T9] J. Lábár, P. B. Barna, O. Geszti, R. Grasin, G. Lestyán, F. Misják, G. Radnóczy, G. Sáfrán,  
L. Székely: A new method for electron diffraction based analysis of phase fractions and  
texture in thin films of metallic nano-crystals in EMC 2008, vol I. (ed. Richter S and  
Schwedt A) Springer-Verlag Berlin (2008) 203-04.
- [T10] F. Misják, P.B. Barna, G. Radnóczy, Growth of eutectic nanocomposite in Cu-Ag films,  
*a Thin Solid Films c. folyóirathoz beküldött kézirat*
- [T11] F. Misják, Y. Pauleau, P.B. Barna, J.J. Grob, F. Misják, A. Kovács, T. Szűts, M.  
Szerencsi, J.P. Stoquert: Self-organized formation and microstructure of copper-  
rich/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-  
assisted deposition under low-energy ion bombardment, *beküldés előtti kézirat*

## 7.2. Új tudományos eredmények

Munkám során olyan vékonyréteg – anyagrendszereket vizsgáltam, amelyekben jól elkülöníthető volt az adszorbeált rétegben történő kinetikai szegregáció és a térfogati spinodális, ill. magképződéssel történő szétválásra épülő fázisképződési mechanizmus.

1. Cu-Ag kétkomponensű polikristályos vékonyrétegekben a szerkezet, az összetétel és a nanokeményiség közötti kapcsolat tanulmányozására mikrokombinatorikus módszert dolgoztam ki [T1].

1.1. Feltártam a Cu-Ag rétegek szerkezetét és morfológiai felépítését a teljes összetétel-tartományban. Megállapítottam, hogy a rétegek kétféle, morfológiájukban jól elkülöníthető elemből épülnek fel. Az egyik morfológiai elemet nagyobb (néhányszor 10 nm), nem egyensúlyi összetételű kristályok képezik, amelyekben az egyik fém (Cu, vagy Ag) a másik fémmel képez szilárd oldatot. A másik morfológiai elem nanoszemcsés, az eutektikumnak megfelelő összetételű és szerkezetű,  $\langle 111 \rangle$  textúrát mutató kétfázisú szerkezet. A rétegben a kétféle szerkezeti elem térfogati hányada és a textúra erőssége az összetétellel változik [T1, T7, T10].

1.2. Kimutattam, hogy a réz-ezüst nanokompozit rétegek keménysége 10 at% Ag tartalomnál maximumot mutat. Kis Ag tartalomnál a keménység növekedését a Hall-Petch effektussal értelmeztem, míg a keménység csökkenésének oka, hogy az apró szemcsés eutektikum térfogati arányának növekedésével a deformáció ebbe a tartományba tevődik át és a deformációs mechanizmus szemcsehatár menti csúszásra vált [T1].

2. Nagyfelbontású elektronmikroszkópia segítségével meghatároztam a 60 at% Ag, 40 at% Cu tartamú, eutektikus összetételű rétegek nanoszerkezetét és ennek alapján elsőként javasoltam modellt a rétegek szerkezet-kialakulására [T10].

2.1. Kimutattam, hogy az eutektikus összetételű (60 at% Ag tartalmú) rétegek  $\langle 111 \rangle$  textúrában felnőtt, 10-30 nm átmérőjű oszlopokból épülnek fel. Az egyes oszlopok epitaxiásan egymáshoz kapcsolódó néhány nanométeres, rézben és

ezüstben gazdag (kb. 90 at%) szilárd-oldat zónákból állnak [T9]. A szerkezet háromdimenziós nanokompozitként jellemezhető.

2.2. Kimutattam, hogy Cu-Ag rendszerben rendezett szilárd oldat,  $\text{Ag}_3\text{Cu}$  létezhet. A rendezett szilárd oldat tartományok a fázisszétválás során alakulnak ki [T8].

2.3. A szerkezetvizsgálati eredmények értelmezése alapján elsőként tudtam modellt javasolni az eutektikus összetételű nanokompozit szerkezet kialakulására. A modell szerint a nem egyensúlyi növesztési feltételek mellett a réteg (homogén) szilárd oldat formában magképződik és nő. A kezdeti növekedési szakaszokat a folyadék-szerű koaleszcencia során olvadékból történő fázis-szétválás határozza meg. A rétegben a további növekedés során rendeződési folyamatok játszódnak le, koncentráció fluktuációk keletkeznek és a réteg teljes térfogatában spinodális szétválás megy végbe. Az  $\langle 111 \rangle$  textúra a folyadékfázisú koaleszcencia megszűnése után induló versengő növekedés eredménye.

3. A réz-ezüst fém-fém nanokompozit rendszerben elért eredmények szintéziseként megalkottam a rétegekben feltárt komplex szerkezetek kialakulásának egységes modelljét, amelyben megmutattam, hogy a szerkezet kialakulása a spinodális szétválás és a kinetikai szegregáció versenyének eredménye az összetétel függvényében [T10].
4. Megmutattam, hogy a réz-oxigén rendszer viselkedése a rétegek kialakulás folyamatai és a kialakuló morfológiák tekintetében analóg az irodalomban részletesen vizsgált Al-O rendszerrel [T2, T6].
5. Al-C kétkomponensű rendszerek vizsgálatának során megállapítottam, hogy az Al és C szobahőmérsékletű együttes porlasztásával kétfázisú, Al kristályokból és  $\text{Al}_4\text{C}_3$  nanoszemcsékből álló réteg alakul ki. A két fázis a vastagabb rétegekben önszerveződő módon alrétegekbe rendeződve váltja egymást. A rétegek váltakozását a folyadék-szerű koaleszcencia mechanizmusának szemcseméretől függő, periodikus változásával magyaráztam [T4].

6. Megvizsgáltam a réz porlasztásával egyidejűleg Ar-CH<sub>4</sub>, ill. Ar- C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gázkeverékből mikrohullámú plazmával segített CVD technikával előállított Cu-C rétegekben kialakuló morfológiát. A porlasztáshoz használt különböző gázkeverékek esetén más-más morfológia volt jellemző a rétegekre [T5, T11].

6.1. Az Ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> porlasztógázzal készített Cu-C rétegek szemcsés kompozit szerkezetűek. Amorf szén mátrixba 15-7 nm nagyságú réz szemcsék ágyazódnak, amelyek mérete a széntartalom növekedésével (ill. a porlasztógáz acetilén tartalmának növelésével) csökken. A szerkezet kialakulását a szén kinetikai szegregációjával és a réz ismételt magképződésével magyaráztam.

6.2. Az Ar-CH<sub>4</sub> porlasztógázzal készített Cu-C rétegek réteges szerkezetet mutatnak: nagyszemcsés Cu rétegek váltakoznak Cu-C kompozit rétegekkel önszerveződő módon. A szerkezet kialakulását az Al-C rendszerben megfigyelthez hasonlóan magyaráztam (az Al-C rendszerre kidolgozott modellt alkalmaztam).

7. Megmutattam, hogy az oxigénnel adalékolt Al-Sn rendszerben a lamellás növekedés feltétele a felületre szegregálódó Sn és adszorbeálódó oxigén megfelelő egyensúly melletti periodikus fázisalkotása. A lamellák vastagságát a monorétegnyi ön-oxid mennyiségének felhalmozási ideje és az ez idő alatt felnövekvő Al mennyisége határozza meg [T3].

### 7.3. Irodalomjegyzék

- <sup>1</sup> E. Bauer, Z. Krist., 110 (1958) 372.
- <sup>2</sup> J. E. Greene, Nucleation, Film Growth, and Microstructural Evolution, In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Ed. R. F. Bunshah, Noyes Publications, New Jersey, 1994.
- <sup>3</sup> J. A. Venables, G. L. Price, Nucleation of Thin Films, In: Epitaxial Growth, Ed. J. W. Matthews, New York, Academic Press, 1975.
- <sup>4</sup> B. Lewis and J. C. Anderson: Nucleation and Growth of Thin Films, New York, Academic Press, 1978.
- <sup>5</sup> I. Markov, R. Kaischew, Kristall und Technik, 11 (1976) 685.
- <sup>6</sup> S. Stoyanov, I. Markov, Surface Sci., 116 (1982) 313.
- <sup>7</sup> M. Klaua, Rost Kristall, 11 (1975) 65.
- <sup>8</sup> M. Klaua, Growth and Structure of Thin Films, In: Electron Microscopy in Solid State Physics, Ed. H. Bethge, J. Heydenreich, Elsevier, Amsterdam 1987.
- <sup>9</sup> K. Meinel, Thesis, Univ. Halle 1985.
- <sup>10</sup> W. Pashley, M. J. Stowell, M. H. Jacobs and T. J. Law, Philos. Mag. 10 (1964) 127.
- <sup>11</sup> F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti, Phys. Rev. Letters 66 (1991) 911.
- <sup>12</sup> B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Fiz. Met. Metalloved. 28 (1969) 83.
- <sup>13</sup> J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239.
- <sup>14</sup> C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D. A. Smith, Acta Metall. 32 (1984) 773.
- <sup>15</sup> R. Messier, A. P. Giri, A. R. Roy, J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 500.
- <sup>16</sup> P. B. Barna, M. Adamik, Thin Solid Films 317 (1998) 27.
- <sup>17</sup> M. Kalfi, G. Comsa, Th. Michely, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1255.
- <sup>18</sup> Káldor Mihály: "Fizikai metallurgia", Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1990.
- <sup>19</sup> R.E. Smallman, R.J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering, Sixth Ed., Butterworth, Oxford 1999.
- <sup>20</sup> P.B. Barna, G. Radnóci, F.M. Reicha, Vacuum 38 (1988) 527.
- <sup>21</sup> V. Ramaswamy, W. D. Nix, B. M. Clemens, Scripta Materialia; 50 (2004) 711.
- <sup>22</sup> E. O Hall, Proc Phys Soc B64 (1951) 747.
- <sup>23</sup> N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25.
- <sup>24</sup> J. Schiotz, K.W. Jacobsen, Science 301 (2003) 1357.
- <sup>25</sup> J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen, Nature 391 (1998) 561.
- <sup>26</sup> S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Thin Solid Films 447–448 (2004) 462.
- <sup>27</sup> S. Ma, J. Prochazka, P. Karvankova, Q. Ma, X. Niu, X. Wang, D. Ma, K. Xu, S. Veprek, Surf. Coat. Technol. 194 (2005) 143.
- <sup>28</sup> J. Patscheider, MRS Bulletin 28 (2003) 180.
- <sup>29</sup> S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan, J.G: Han, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003) 591.
- <sup>30</sup> B. von Blanckenhagen, E. Arzt, P.Gumbsch, Acta Materialia 52 (2004) 773.
- <sup>31</sup> N.B. Dahotre, S. Nayak, Surf. Coat. Technol. 194 (2005) 58.
- <sup>32</sup> M. Legros, M. Cabié, D. S. Gianola, Microscopy Research and Technique 72 (2009) 270.
- <sup>33</sup> S. Hyun, O. Kraft, and R. P. Vinci, MRS Bulletin 27 (2002) 30.
- <sup>34</sup> A. Leyland, A. Matthews, Wear 246 (2000) 1.
- <sup>35</sup> A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 177–178 (2004) 317.
- <sup>36</sup> P. Schwaller, F.-J. Haug, J. Michler, J. Patscheider, Advanced Engineering Materials, 7 (2005) 318-322.
- <sup>37</sup> J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Surf. Coat. Technol. 146-147 (2001) 201-208.
- <sup>38</sup> R. Hauert, J. Patscheider, Adv. Eng. Mater. 2/5 (2000) 247-259.
- <sup>39</sup> S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films 268 (1995) 64.
- <sup>40</sup> J. Musil, J. Vlček, Surf. Coat. Technol. 142-144 (2001) 557.
- <sup>41</sup> M. Stoiber, C. Mitterer, T. Schoeberl, E. Badisch, G. Fontalvo, R. Kullmer, J. Vac. Sci. Technol. B 21 (2003) 1084.

- <sup>42</sup> M.A.Baker, P.J.Kench, M.C.Joseph, C.Tsotsos, A.Leyland, A.Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 222.
- <sup>43</sup> M.A.Baker, P.J.Kench, C.Tsotsos, P.N.Gibson, A.Leyland, A.Matthews, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 423-434.
- <sup>44</sup> K.T. Chiang and J.P. Ampaya, *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 243-247.
- <sup>45</sup> M.C.Joseph, C.Tsotsos, M.A.Baker, P.J.Kench, C.Rebholz, A.Matthews, A.Leyland, *Surf. Coat. Technol.* 190 (2005) 345.
- <sup>46</sup> B. Zhao, H. Kim, Y. Shimogaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) L1278.
- <sup>47</sup> Y. K. Ko, J. H. Jang, S. Lee, H. J. Yang, W. H. Lee, J. G. Lee, P. J. Reucroft, *J. Mater. Sci. Materials in Electronics* 14 (2003) 103.
- <sup>48</sup> J. J. Kim, Y. S. Kim, S-K. Kim, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (2003) C17.
- <sup>49</sup> M. Hansen, editor, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw Hill, New York 1958.
- <sup>50</sup> H. Chen, J. Zuo, *Acta Materialia* 55 (2007) 1617.
- <sup>51</sup> J. L. Murray, *Metal. Transactions* 15A (1984) 261.
- <sup>52</sup> N. Saunders, A.P. Miodownik, *J. Mat. Sci.* 22 (1987) 629.
- <sup>53</sup> I. M. Reda, J. Hafner, P. Pongratz, A. Wagendristel, H. Bangert, P. K. Bath, *Phys. Stat. Sol.* 72 (1982) 313S.
- <sup>54</sup> H. W. Sheng, G. Wilde, E. Ma, *Acta Mater.* 50 (2002) 475.
- <sup>55</sup> R. K. Linde, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 934.
- <sup>56</sup> H. W. Sheng, J. H. He, E. Ma, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 184203.
- <sup>57</sup> J. H. He, H. W. Sheng, J. S. Lin, P. J. Schilling, R. C. Tittsworth, E. Ma, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 125507.
- <sup>58</sup> S. Mader, A.S. Norwick, H. Widmer, *Acta Metall.* 15 (1967) 203.
- <sup>59</sup> K. Han, J. D. Embury, J. J. Petrovic, G. C. Weatherly, *Acta Mater.* 46 (1998) 4691.
- <sup>60</sup> S. Gohil, R. Banerjee, S. Bose, P. Scripta Mater. 58 (2008) 842.
- <sup>61</sup> C. N. J. Wagner, T.B. Light, N.C. Haider, W.E.J. Likens, *Appl. Phys.* 39 (1968) 3690.
- <sup>62</sup> I. M. Reda, A. Wagendristel, H. Bangert, *J. Non-Crystalline Solids* 61-62 (1984) 984.
- <sup>63</sup> P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, Jr., *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 1136.
- <sup>64</sup> A.G. Dirks, J. J. van den Broek, P. E. Wierenga, *J. Appl. Phys.* 55 (1984) 4248.
- <sup>65</sup> T. Snyder, A. . Kyng, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 887 (2006) 0887-Q09-02.
- <sup>66</sup> Z. H. Barber, *Vacuum* 41 (1990) 1102.
- <sup>67</sup> C. N. J. Wagner, T. B. Light, N. C. Halder, W. E. Lukens, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3690.
- <sup>68</sup> H. O'Neil: *Hardness measurement of metals and alloys*, Chapman and Hall, London 1967.
- <sup>69</sup> M. Tazaki, M. Nishibori, K. Kinoshita, *Thin Solid Films* 51 (1978) 13.
- <sup>70</sup> T. Y. Zhang, W. H. Xu, *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1715.
- <sup>71</sup> A. Krzymien, P. Krzymien, *Journal of Kones. Combustion Engines*, 8 (2001) 116.
- <sup>72</sup> R.Z. Hu, L. Zhang, X. Liu, M.Q. Zeng, M. Zhu, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1109-1112.
- <sup>73</sup> P. Schattschneider, H. Bangert, P. Pongratz, P.B. Barna, F. Hofer, *Mater. Res. Forum.* 217-222 (1996) 1667.
- <sup>74</sup> C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, H. Stfiri, J. Brenner, P.B. Barna, *Surf. Sci.* 489 (2001) 161.
- <sup>75</sup> C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, A. Bergauer, J. Brenner, H. Störi, P.B. Barna, *Vacuum* 71 (2003) 253.
- <sup>76</sup> P.B. Barna, M. Adamik, G. Sáfrán, B. Pécz, A. Bergauer, H. Bangert, *Phys. Stat. Sol. A* 146 (1994) 317.
- <sup>77</sup> C. Eisenmenger-Sittner, *J. Cryst. Growth* 205 (1999) 441.
- <sup>78</sup> C. Eisenmenger-Sittner, *J. Cryst. Growth* 218 (2000) 103.
- <sup>79</sup> C. Eisenmenger-Sittner, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 6085-92.
- <sup>80</sup> Eisenmenger-Sittner C., Bergauer A, Bangert H., *J. Crystal Growth* 186 (1998) 151-165.
- <sup>81</sup> S.V. Ghaiasas, S. Das Sarma, *Phys. Rev. B* 46 (11) (1992) 7308.
- <sup>82</sup> H. Ito, K. Yamamoto, M. Masuko, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1115.
- <sup>83</sup> S. Baek, S-J. Parks, K-R. Lee, Ch-S. Seok, *Key Eng. Mat.* 353-358 (2007) 311.



- <sup>84</sup> Gy. J. Kovács, G. Sáfrán, O. Geszti, T. Ujvári, I. Bertóti, G. Radnóczy, *Surf. Coat. Technol.* 180–181 (2004) 331.
- <sup>85</sup> K. Sedláčková, T. Ujvári, R. Grasin, P. Lobotka, I. Bertóti, G. Radnóczy, *Vacuum* 82 (2008) 214.
- <sup>86</sup> A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, *Thin Solid Films* 370 (2000) 223.
- <sup>87</sup> H. Zutz, I. Gerhards, C. Ronning, H. Hofsäss, M. Seibt, W.-Y. Wu, J.-M. Ting, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 15 (2007) 241.
- <sup>88</sup> B.K. Tay, Y.H. Cheng, X.Z. Ding, S.P. Lau, X. Shi, G.F. You, D. Sheeja, *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1082\_1087.
- <sup>89</sup> D. Sheeja, B.K. Tay, J.Y. Sze, L.J. Yu, S.P. Lau, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 2032–2036.
- <sup>90</sup> B.K. Tay, P. Zhang, *Thin Solid Films* 420–421 (2002) 177–184.
- <sup>91</sup> H.T. Cabioc, A. Naudon, M. Jaouen, D. Thiaudiere, D. Babonneau, *Phil. Magazine B* 79 (1999) 501.
- <sup>92</sup> Y. Pauleau, F. Thiery, L. Latrasse, S.N. Dub, *Surf. Coat. Technol.* 188–189 (2004) 484.
- <sup>93</sup> Y. Pauleau, F. Thiery, *Materials Letters* 56 (2002) 1053
- <sup>94</sup> F. Thiery, Y. Pauleau, J.J. Grob, D. Babonneau, *Thin Solid Films* 466 (2004) 10.
- <sup>95</sup> V.V. Uglov, A.K. Kuleshov, M.P. Samtsov, M.V. Astashinskaya, *J. Appl. Spect.* 73 (2006) 388.
- <sup>96</sup> Kovács András: PhD értekezés, ELTE, Budapest 2004.
- <sup>97</sup> D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Plenum Press, New York 1996.
- <sup>98</sup> Radnóczy György, A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai, KLTE jegyzet, Debrecen 1994.
- <sup>99</sup> J.L. Lábár, *Ultramicroscopy* 103 (2005) 237.
- <sup>100</sup> P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Butterworths, London 1965.
- <sup>101</sup> *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*, szerk. P.R. Buseck, J.M. Cowley, L. Eyring, Oxford University Press, Oxford 1988.
- <sup>102</sup> P.J. Stadelman, *Ultramicroscopy* 21 (1987) 131.
- <sup>103</sup> Á. Barna, G. Radnóczy, B. Pécz, "Preparation techniques for transmission electronmicroscopy", *Handbook of Microscopy*, szerk. S. Amelinckx, VCH Verlag (1997) 751.
- <sup>104</sup> W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mat. Res.* 7 (1992) 1564.
- <sup>105</sup> W.L. Prater, E.L. Allen, W.-Y. Lee, M.F. Toney, J. Daniels, J.A. Hedstrom, *Appl. Phys. Letters* 84 (2004) 2518.
- <sup>106</sup> P. Barna, M. Adamik, a Science and Technology of Thin Films, ed. by F.C. Matocotta és G. Ottaviani, World Scientific Publ. Singapore, 1995 és P.B. Barna and M. Adamik, *Thin Solid Films* 317 (1998) 27.
- <sup>107</sup> I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J. R. Greene, *J. Vac. Sci. Technol.* A21 (2003) S117.
- <sup>108</sup> Chun-Ming Li, I.M. Robertson, M.L. Jenkins, J.L. Hutchison, R.C. Doole, *Micron* 36 (2005) 9.
- <sup>109</sup> K. W. McElhaney, J. J. Vlassak, W. D. Nix, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1300.
- <sup>110</sup> E.J. Pavlina, C.J. Van Tyne, *J. Mat. Eng.* 17 (2008), 888.
- <sup>111</sup> Zs. Czígány, G. Radnóczy, *Thin Solid Films* 347 (1999) 133.
- <sup>112</sup> M. Lampimäki, K. Lahtonen, M. Hirsimäki, M. Valden, *Surf. Interface Anal.* 39 (2007) 359.
- <sup>113</sup> G. Radnóczy, P. B. Barna, *Formation and Characterization of the Structure of Thin Films and Coatings, fejezet a Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques c könyvben*, szerk. Y. Pauleau, Elsevier-EMRS (2006) 443.